TRẦN TỨ HIẾU

HÓA HỌC PHÂN TÍCH







NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI

LỜI NÓI ĐẦU

Hóa học phân tích là một ngành khoa học nghiên cứu về các phương pháp định tính và định lượng thành phần các chất và hỗn hợp các chất.

Phân tích định tính nhằm xác định chất phân tích gồm những nguyên tố hóa học nào, những ion, những nhóm nguyên tử hoặc các phần tử nào có trong thành phần chất phân tích. Khi nghiên cứu thành phần một chất chưa biết, phân tích định tính phải được tiến hành trước phân tích định lượng, vì việc chọn phương pháp định lượng các hợp phần của chất phân tích phụ thuộc vào các dữ kiện nhận được khi phân tích định tính chất đó.

Phân tích định tính dựa vào sự chuyển chất phân tích thành hợp chất mới nào đó có những tính chất đặc trưng như có màu, có trạng thái vật lí đặc trưng, có cấu trúc tinh thể hay vô định hình, ...

Phân tích định lượng cho phép xác định thành phần về lượng các hợp phần của chất phân tích.

Nội dung của hóa học phân tích là giải quyết những vấn đề chung về lý thuyết của phân tích hóa học, hoàn thiện những luận thuyết riêng về các phương pháp phân tích hiện có và sẽ được xây dựng.

Hóa học phân tích đóng vai trò rất quan trọng đối với sự phát triển các ngành khoa học cũng như các ngành kỹ thuật công nghệ sản xuất.

Trong hóa học, khi nghiên cứu các quá trình hóa học, tính chất các chất và tổng hợp các chất mới, không thể thiếu phân tích hóa học. Phân tích và tổng hợp là hai phương tiện cực kỳ

quan trọng để hiểu biết bản chất các hiện tượng xảy ra trong tự nhiên. Khi nói tới vai trò của phân tích và tổng hợp và sự gắn bó hữu cơ của chúng, Enghen đã nói : "Không có phân tích thì không có tổng hợp".

Bất cứ một ngành khoa học, kỹ thuật công nghệ sản xuất cũng như điều tra cơ bản nào như địa hóa, địa chất, địa lý, khoáng vật học, vật lí, sinh học, nông hóa, các nhà máy sản xuất công nghiệp, luyện kim, y dược học v.v. .. đều cần đến hóa phân tích. Chẳng hạn trong tất cả các nhà máy sản xuất công nghiệp đều có phòng thí nghiệm phân tích để kiểm tra và kiểm nghiệm nguyên liệu, bán thành phẩm và sản phẩm để điều hành quá trình sản xuất. Các lĩnh vực sản xuất nông nghiệp như nông hóa, thổ nhưỡng, y dược học cần hóa phân tích để nghiên cứu chất đất, phân bón, chất lượng các nông sản ; phân tích thành phần máu, huyết thanh, nước tiểu, các loại dịch sinh học, kiểm nghiệm các loại dược phẩm ; trong ngoại thương kiểm nghiệm chất lượng các loại hàng hóa xuất nhập khẩu ... Từ các công trình thăm dò địa chất, nghiên cứu môi trường đến các nghiên cứu vũ trụ đều cần đến sự đóng góp của hóa học phân tích. Trong ngành kỹ thuật mới, cần nhiều loại vật liệu đa dạng có độ tinh khiết cao, việc xác định chính xác lượng vô cùng nhỏ các tạp chất trong các vật liệu siêu sạch là một trong những nhiệm vụ của hóa học phân tích hiện nay.

Khi phân tích bất kỳ một đối tượng nào cũng thường qua 4 giai đoạn sau :

1- Chọn mẫu, lấy mẫu và xử lí mẫu phân tích.

2- Chuyển mẫu hoặc hợp phần cần xác định trong mẫu thành dạng có thể tiến hành phân tích được.

3- Chọn phương pháp phân tích, tìm các điều kiện thích hợp cho quá trình phân tích và sử dụng qui trình phân tích đó để phân tích mẫu.

4- Xử lí các kết quả thu được khi phân tích mẫu để nhận được các kết quả gần nhất với giá trị thực của hàm lượng chất cần phân tích. Tính toán và đánh giá kết quả nhận được.

Cả 4 giai đoạn trên đều quan trọng, liên quan mật thiết với nhau và đều có tính quyết định đối với độ chính xác của việc phân tích.

Việc chọn mẫu, lấy mẫu phải tiến hành thế nào để mẫu đã chọn đại diện một cách trung thực nhất đối với đối tượng phân tích. Mỗi đối tượng cần phân tích có cách chọn mẫu riêng. Khi tiến hành chọn mẫu phải tuân theo nghiêm ngặt các qui định về kỹ thuật ; lấy mẫu không đúng thì dù các giai đoạn sau có thực hiện cẩn thận và chính xác đến đâu thì các kết quả thu được cũng hoàn toàn vô nghĩa.

Giai đoạn thứ hai thường là chuyển toàn bộ chất phân tích có trong mẫu thành dung dịch. Giai đoạn này còn được gọi là phân hủy mẫu. Quá trình phân hủy mẫu tùy thuộc vào bản chất và thành phần của mẫu. Thí dụ, để phân hủy các khoáng liệu người ta thường hòa tan mẫu bằng các dung dịch axit hay hỗn hợp các axit thích hợp. Đôi khi có loại mẫu phải tiến hành nung chảy với các chất chảy, hỗn hợp chất chảy thích hợp, sau đó mới hòa tan khối chất chảy đã nung. Khi phân tích các chất vô cơ trong các đối tượng sinh học, thường tiến hành vô cơ hóa mẫu, sau đó mới hòa tan chuyển chất cần phân tích vào dung dịch ...

Việc chọn phương pháp phân tích phụ thuộc vào yêu cầu đối với kết quả phân tích. Để phân tích một chất có thể dùng nhiều phương pháp khác nhau để định lượng nó. Nếu cần kết quả với độ chính xác cao thì phải chọn phương pháp có độ chính xác cao nhất, mặc dù phương pháp đó có thể phức tạp, tốn thời gian. Việc chọn phương pháp cũng nên căn cứ vào tình hình trang thiết bị và hóa chất có thể có của phòng thí nghiệm.

Trong hóa học phân tích có nhiều loại phương pháp khác nhau để định lượng các chất. Song dựa theo bản chất chung của

chúng, người ta chia các phương pháp phân tích thành ba nhóm phương pháp sau :

1. Các phương pháp hóa học : Các phương pháp này ra đời sớm nhất, nên đến nay người ta thường gọi nhóm phương pháp này là nhóm các phương pháp *phân tích cổ điển*. Để phân tích định lượng một chất nào đó bằng phương pháp này, người ta chỉ dùng các thiết bị và dụng cụ đơn giản (như buret, pipet, cân ...) để thực hiện các phản ứng hóa học. Nhóm phương pháp này chỉ dùng để định lượng các chất có hàm lượng lớn (đa lượng) nhưng chính xác, cho nên đến nay phương pháp này vẫn được dùng nhiều trong các phòng thí nghiệm phân tích.

2. Các phương pháp phân tích vật lí : Đó là những phương pháp phân tích dựa trên việc đo các tín hiệu vật lý của các chất phân tích như phổ phát xạ, độ phóng xạ ... các phương pháp này cần dùng những máy đo phức tạp.

3. Các phương pháp phân tích hóa lí : Đó là những phương pháp kết hợp việc thực hiện các phản ứng hóa học sau đó đo các tín hiệu vật lí của hệ phân tích, như sự thay đổi mầu sắc, độ đục, độ phát quang, độ dẫn điện v.v. ..

Các phương pháp phân tích hóa lí cũng như vật lí đòi hỏi phải dùng những máy đo phức tạp, vì vậy chúng có tên chung là các *phương pháp phân tích công cụ*.

Các phương pháp phân tích công cụ ra đời sau các phương pháp hóa học, chúng cho phép phân tích nhanh, có thể xác định được lượng nhỏ chất phân tích khá chính xác, nên được ứng dụng rất rộng rãi. Với sự phát triển vũ bão của kỉ nghệ điện tử, các ngành kỹ thuật mới và những yêu cầu ngày càng cao của các ngành khoa học và công nghệ sản xuất hiện đại đã đòi hỏi và thúc đẩy các phương pháp phân tích công cụ ngày càng được phát triển và hoàn thiện để đáp ứng các nhiệm vụ ngày càng nặng nề của ngành phân tích hiện đại.

Tuy các phương pháp phân tích công cụ có nhiều ưu điểm nổi bật như phân tích chọn lọc, xác định được những lượng rất nhỏ các chất, phân tích được hàng loạt mẫu trong thời gian ngắn, là cơ sở để xây dựng các phương pháp kiểm tra tự động các quá trình kỹ thuật, các phương pháp đó được kết hợp với các hệ thống điều khiển dựa trên việc sử dụng các máy tính điện tử, máy ghi, máy phát tín hiệu và các dụng cụ máy móc điều khiển v.v... nhưng không bao giờ bỏ qua được cơ sở của hóa học vì vậy các phương pháp phân tích công cụ không thể tách rời được các phản ứng hóa học.

Do đó cơ sở lý thuyết chung của hóa học phân tích là lí thuyết về các phản ứng hóa học dùng trong phân tích. Trong giáo trình này chủ yếu đề cập đến lí thuyết của các loại phản ứng phân tích và các phương pháp hóa học sử dụng các loại phản ứng đó. Trong phần III chỉ giới thiệu một số phương pháp phân tích công cụ thường dùng, còn các phương pháp khác sinh viên có thể tự đọc và nghiên cứu qua các sách chuyên khảo về từng phương pháp.

Trong quá trình biên soạn cuốn sách này, chúng tôi luôn được sự đóng góp ý kiến rất cụ thể của GS Nguyễn Tinh Dung, sau khi hoàn thành bản thảo GS đã đọc rất kỹ và góp cho nhiều ý kiến. Vì vậy nhân dịp này tác giả xin bày tỏ lòng biết ơn đối với GS Nguyễn Tinh Dung về những đóng góp quý báu đó.

Tác giả cũng xin chân thành cảm ơn GS.TS Đặng Ứng Vận, PGS, TS Hồ Viết Quý đã đọc bản thảo, cho nhận xét.

Chúng tôi xin cảm ơn mọi độc giả góp ý kiến phê bình và đề nghị về quyển sách này.

Tác giả

Phần thứ nhất

CÂN BẰNG ION TRONG DUNG DỊCH NƯỚC

Chương I

DUNG DỊCH CHẤT ĐIỆN LI - CÂN BẰNG HÓA HỌC

1.1. Trạng thái chất điện li trong dung dịch

1.1.1. Chất điện li mạnh và yếu

Các chất điện li mạnh trong dung dịch thực tế phân li hoàn toàn. Đa số các muối tan, kiềm và axit mạnh đều thuộc nhóm này.

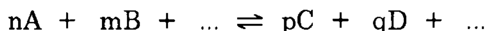
Trong dung dịch, các chất điện li yếu phân li không hoàn toàn. Các axit yếu, bazơ yếu và các phức chất là các chất điện li yếu.

Dung dịch chất điện li mạnh ở các nồng độ lớn có độ dẫn điện lớn, độ dẫn điện đó tăng không đáng kể khi pha loãng dung dịch. Dung dịch chất điện li yếu ở các nồng độ lớn có độ dẫn điện khác nhau không đáng kể, nhưng khi pha loãng dung dịch độ dẫn điện tăng lên mạnh. Để đặc trưng cho khả năng phân li của các chất trong dung dịch, người ta dùng hai đại lượng là độ điện li $\left(\alpha = \frac{n}{n_o}\right)$ và hằng số cân bằng.

1.1.2. Cân bằng hóa học và hoạt độ

Các phản ứng hóa học sẽ kết thúc khi cân bằng giữa các chất tham gia phản ứng và các chất tạo thành sau phản ứng được thiết lập. Khi một phản ứng đạt trạng thái cân bằng thì nồng độ các chất tham gia phản ứng ở thời điểm đó, được gọi là nồng độ cân bằng. Để tính nồng độ cân bằng người ta dùng định luật tác dụng khối lượng.

Chẳng hạn với cân bằng hóa học



$$nA + mB + ... \rightleftharpoons pC + qD + ...$$

trong đó A, B, C, D ... là những phần tử không mang điện tích.

Định luật tác dụng khối lượng đối với cân bằng trên được biểu diễn bằng hệ thức sau :

$$\frac{[C]^p [D]^q ...}{[A]^n [B]^m ...} = K_c \qquad (1.1)$$

Trong đó [A], [B], [C] ... là nồng độ cân bằng của các chất A, B, C ...

K_c là hằng số cân bằng nồng độ, đại lượng này phụ thuộc vào nhiệt độ, lực ion và môi trường của dung dịch.

Đối với các cân bằng xảy ra trong dung dịch, đặc biệt trong các dung dịch nước, các phần tử tham gia phản ứng và tạo thành sau phản ứng thường là những ion, khi đó giữa các ion có sinh ra một lực tương tác tĩnh điện, nồng độ của chúng có thay đổi một ít, nên trong hệ thức (1.1) nồng độ phải thay bằng hoạt độ (a).

Hoạt độ a của một ion được xác định bằng hệ thức :

$$a = fC \qquad (1.2)$$

trong đó : C là nồng độ (mol/l) của ion

f là hệ số hoạt độ

Đại lượng f phụ thuộc vào lực tương tác tĩnh điện giữa các ion trong dung dịch (được phản ảnh qua đại lượng được gọi là lực ion). Nếu z_1, z_2, z_3 ... là điện tích và C_1, C_2, C_3 ... là nồng

độ (mol/l) của các ion trong dung dịch thì lực ion μ được xác định bằng hệ thức

$$\mu = \frac{1}{2}(z_1^2C_1 + z_2^2C_2 + z_3^2C_3 + ...) \quad (1.3)$$

Giữa lực ion μ và hệ số hoạt độ f có mối liên hệ rất phức tạp. Bằng thực nghiệm, người ta đã rút ra mối liên hệ gần đúng đó trong một số trường hợp sau :

Nếu giá trị μ rất nhỏ, gần bằng không, tức là dung dịch rất loãng thì tương tác tĩnh điện giữa các ion dung dịch không đáng kể nên f = 1, hoạt độ bằng nồng độ.

Khi giá trị $\mu \leqslant 10^{-3}$ thì f được tính theo hệ thức :

$$\lg f = -\frac{1}{2} z^2 \sqrt{\mu} \quad (1.4)$$

Khi $10^{-3} < \mu < 0,1$ thì f được tính bằng hệ thức :

$$\lg f = -\frac{1}{2} \times \frac{z^2\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad (1.5)$$

Khi $\mu \geqslant 0,1$; f được tính bằng hệ thức :

$$\lg f = -\frac{1}{2} \times \frac{z^2\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} + h\mu \quad (1.6)$$

Trong đó h là hệ số thực nghiệm, thay đổi tùy thuộc loại ion.

Thí dụ : Tính hoạt độ của các ion trong dung dịch hỗn hợp hai chất điện li mạnh KCl 10^{-4}M và $MgSO_4$ 10^{-4}M.

Trong dung dịch có các ion K^+ ($C_{K^+} = 10^{-4}$), Cl^-($C_{Cl^-} = 10^{-4}$), Mg^{2+} ($C_{Mg^{2+}} = 10^{-4}$) và SO_4^{2-} ($C_{SO_4^{2-}} = 10^{-4}$).

Lực ion μ trong dung dịch :

$$\mu = \frac{1}{2}(1^2.10^{-4} + 1^2.10^{-4} + 2^2.10^{-4} + 2^2.10^{-4})$$

$$\mu = 5.10^{-4}$$

Hệ số hoạt độ của các ion

$\lg f_{K^+} = \lg f_{Cl^-} = -0{,}011 \quad \rightarrow f_{K^+} = f_{Cl^-} = 0{,}97$

$\lg f_{Mg^{2+}} = \lg f_{SO_4^{2-}} = -0{,}0417 \quad \rightarrow f_{Mg^{2+}} = f_{SO_4^{2-}} = 0{,}90$

Hoạt độ của các ion :

$a_{K^+} = a_{Cl^-} = 0{,}97 \,.\, 10^{-4} = 9{,}7 \,.\, 10^{-5}$ M

$a_{Mg^{2+}} = a_{SO_4^{2-}} = 0{,}90 \,.\, 10^{-4} = 9{,}0 \,.\, 10^{-5}$ M

Vậy nếu các cấu tử A, B, C, D ... trong (1.1) là các ion thì ta phải thay nồng độ bằng hoạt độ

$$\frac{a_C^p \,.\, a_D^q \ldots}{a_A^n \,.\, a_B^m \ldots} = K_a \qquad (1.7)$$

K_a được gọi là hằng số cân bằng hoạt độ

Thay a = fC vào (1.7)

$$K_a = \frac{[C]^p \,.\, [D]^q \ldots f_C \,.\, f_D^q \ldots}{[A]^n \,.\, [B]^m \ldots f_A^n \,.\, f_B^m} = K_c \frac{f_C^p \, f_D^q \ldots}{f_A^n \, f_B^m \ldots} \qquad (1.8)$$

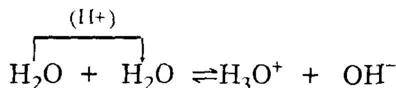
Hằng số K_a được gọi là hằng số cân bằng nhiệt động, chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ, không phụ thuộc lực ion của dung dịch, còn K_c phụ thuộc vào nhiệt độ và cả lực ion trong dung dịch.

Trong thực tế, để đơn giản hóa việc tính nồng độ cân bằng của các ion trong dung dịch, ta thường thay hằng số cân bằng nhiệt động bằng hằng số cân bằng nồng độ, tức là bỏ qua tương tác tĩnh điện giữa các ion trong dung dịch, nói cách khác coi hệ số hoạt độ f = 1. Kết quả tính toán như vậy sẽ không chính xác hoàn toàn, song trong phân tích nhiều trường hợp ta có thể chấp nhận được.

1.2. Cân bằng trong nước

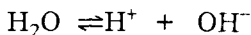
Trong hóa học, đặc biệt trong hóa học phân tích, đa số các phản ứng được thực hiện trong dung môi là nước.

Nước là chất điện li rất yếu, nó phân li theo phương trình :



$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

để đơn giản, thường viết như sau :



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

Hằng số cân bằng của phản ứng phân ly nước là :

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

H_2O phân li rất ít (1 lít nước chỉ có 10^{-7} mol H_2O phân li) nên có thể coi $[H_2O] = \frac{1000}{18} = 55{,}56$ mol/l = const, vậy :

$$K[H_2O)] = [H^+][OH^-]$$

$$K_{H_2O} = [H^+][OH^-]$$

K_{H_2O} *được gọi là tích số ion của nước*. Nó chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ chứ không phụ thuộc vào nồng ion H^+ và OH^- trong dung dịch. Ở 25°C, $K_{H_2O} = 10^{-14}$. Giống như pH, ta có $pK_{H_2O} = -lgK_{H_2O}$ thì ở 25°C $pK_{H_2O} = 14$.

Trong nước nguyên chất $[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_{H_2O}} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}M$.

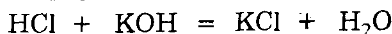
Vậy trong nước nguyên chất pH = pOH = 7 và trong dung dịch nước luôn luôn có biểu thức pH + pOH = 14 (ở 25°C).

1.3. Các loại phản ứng trong hóa phân tích

Trong các phương pháp phân tích, người ta sử dụng các loại phản ứng sau :

a) Phản ứng giữa axit và bazơ (gọi là phản ứng axit – bazơ hay phản ứng trung hòa).

Thí dụ, phản ứng giữa HCl với KOH



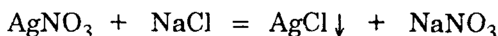
$$HCl + KOH = KCl + H_2O$$

Phương trình ion thu gọn là $H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$

Thực chất của phản ứng axit bazơ là phản ứng giữa ion H^+ và ion OH^- tạo thành H_2O là chất rất ít phân li.

b) Phản ứng tạo thành hợp chất ít tan (gọi là phản ứng kết tủa)

Thí dụ, phản ứng giữa $AgNO_3$ với NaCl



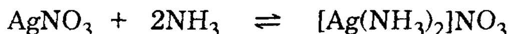
$$AgNO_3 + NaCl = AgCl\downarrow + NaNO_3$$

Phản ứng ion thu gọn là : $Ag^+ + Cl^- = AgCl\downarrow$

Thực chất của phản ứng kết tủa là phản ứng giữa các ion để tạo thành một hợp chất ít tan.

c) Phản ứng tạo thành phức chất (gọi là phản ứng tạo phức)

Thí dụ, phản ứng giữa muối bạc với amoniac.



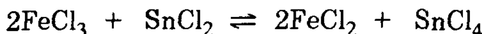
$$AgNO_3 + 2NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]NO_3$$

Phương trình thu gọn là $Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+$

Thực chất của phản ứng tạo phức là phản ứng giữa các ion đơn (thường là các ion kim loại) kết hợp với các phân tử (hoặc ion) khác tạo thành một sản phẩm phức tạp, sản phẩm này có thể tồn tại được trong dung dịch và có khả năng phân li một phần thành các ion đơn hay phân tử.

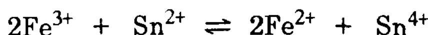
d) Phản ứng ôxi hóa – khử là phản ứng xảy ra giữa các chất hay ion và có sự trao đổi electron cho nhau

Thí dụ, phản ứng giữa $FeCl_3$ và $SnCl_2$



$$2FeCl_3 + SnCl_2 \rightleftharpoons 2FeCl_2 + SnCl_4$$

Phương trình thu gọn là :



$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

Trong phản ứng này Sn^{2+} nhường 2 electron cho Fe^{3+} để thành Sn^{4+}, còn 2 ion Fe^{3+} nhận 2 electron của Sn^{2+} để thành 2 ion Fe^{2+}.

1.4. Nồng độ của dung dịch dùng trong phân tích

Nồng độ là đại lượng chỉ lượng của một chất (ion hoặc phân tử) trong một lượng xác định dung dịch. Có nhiều loại nồng độ, dưới đây chỉ trình bày các loại nồng độ hay dùng trong phân tích.

1.4.1. Nồng độ thể tích :

Nồng độ thể tích của một chất lỏng là tỉ lệ thể tích giữa chất lỏng đó và thể tích của dung môi. Thí dụ dung dịch HNO_3 1 :3 (hay 1/3) là dung dịch gồm một thể tích HNO_3 đặc và 3 thể tích nước. Loại nồng độ này chỉ dùng trong một số trường hợp có tính gần đúng, định hướng, ví dụ khi cần dùng dung dịch để hòa tan mẫu, điều chỉnh môi trường v.v...

1.4.2. Nồng độ phần trăm khối lượng được biểu diễn bằng số gam chất tan có trong 100g dung dịch

Thí dụ, dung dịch HCl 25% là dung dịch có chứa 25g HCl trong 100g dung dịch.

Nếu hòa tan a gam chất tan vào b g dung môi thì nồng độ phần trăm của dung dịch là :

$$C\% = \frac{a}{a + b} 100$$

Trong hóa phân tích, nồng độ phần trăm được coi là gần đúng. Thí dụ, muốn có dung dịch KNO_3 1% để rửa một kết tủa nào đó, ta cân (trên cân kỹ thuật) 1g KNO_3 hòa tan vào 100 ml nước.

1.4.3. Nồng độ mol/l : được biểu diễn bằng số mol chất tan (có thể là ion hay phân tử) có trong 1 lít dung dịch, dùng chữ M hay mol/l đặt sau chữ số chỉ số mol.

$$C_M = \frac{\text{Số mol chất tan}}{\text{Thể tích dung dịch (l)}} = \frac{n}{V\,(l)} \;(\text{mol/l})$$

Thí dụ, dung dịch H_2SO_4 2M là dung dịch có chứa 2 mol H_2SO_4 (hay 2 x 98 = 196g H_2SO_4) trong 1 lít dung dịch.

Hòa tan 1,2g $MgSO_4$ vào nước thành 100 ml dung dịch thì ta được dung dịch $MgSO_4$ có nồng độ mol/l là :

$$C_{M(MgSO_4)} = \frac{1,2}{120 \, . \, 0,1} = 0,1 \text{ M}$$

Khi biết nồng độ phần trăm và khối lượng riêng của dung dịch có thể tính được nồng độ mol/l của dung dịch đó. Thí dụ, tính nồng độ mol/l của dung dịch H_2SO_4 98% (d = 1,84 g/ml).

$$C_{M(H_2SO_4)} = \frac{1000 \times 1,84 \times 98}{100 \times 98} = 18,4 \text{ mol/l}$$

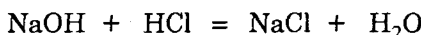
1.4.4. Nồng độ đương lượng

Trước hết ta cần làm quen với khái niệm đương lương gam.

Đương lượng gam (kí hiệu bằng chữ đlg) của một chất là số gam của chất đó về mặt hóa học tương đương với 1 mol hiđro hay 1 mol hiđroxyl trong phản ứng mà ta xét. Trong các phản ứng hóa học, các chất phản ứng với nhau với cùng số đương lượng gam. Sau đây là cách tính đương lượng gam (đlg) của các chất trong các loại phản ứng dùng trong phân tích (vì đlg của một chất không phải là một hằng số như khối lượng mol của nó mà phụ thuộc vào phản ứng hóa học mà chất tham gia).

a) Phản ứng axit bazơ

Trong phản ứng

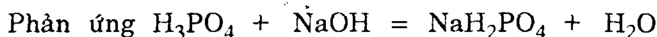


$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$$

1 mol NaOH phản ứng với 1 ion mol H^+ nên $đlg_{NaOH} = M_{NaOH}$ tương tự 1 mol HCl tương đương với một ion mol OH^- nên :

$$đlg_{HCl} = M_{HCl}$$

Nhưng khi cho NaOH phản ứng với H_3PO_4 thì tùy phản ứng mà $đlg_{H_3PO_4}$ có khác nhau. Chẳng hạn :


Phản ứng $H_3PO_4 + NaOH = NaH_2PO_4 + H_2O$

$$đlg_{NaOH} = M_{NaOH} \text{ và } đlg_{H_3PO_4} = M_{H_3PO_4}$$


Phản ứng $H_3PO_4 + 2NaOH = Na_2HPO_4 + 2H_2O$

$$đlg_{NaOH} = M_{NaOH} \text{ còn } đlg_{H_3PO_4} = \frac{M_{H_3PO_4}}{2}$$

Vì trong phản ứng này 1 mol H_3PO_4 phản ứng với 2 mol ion OH^- còn phản ứng $H_3PO_4 + 3NaOH = Na_3PO_4 + 3H_2O$.

thì $đlg_{NaOH} = M_{NaOH}$ còn $đlg_{H_3PO_4} = \frac{M_{H_3PO_4}}{3}$

Vậy đlg của axit bằng khối lượng mol của axit đó chia cho số ion H^+ mà 1 mol axit đó tham gia phản ứng. Vì 1 ion H^+ tương đương với 1 ion OH^- nên đlg của bazơ bằng khối lượng mol của bazơ chia cho số ion OH^- mà 1 mol bazơ đó đã tham gia phản ứng.

b) Phản ứng kết tủa

Ví dụ :


$$Al_2(SO_4)_3 + 3Pb(NO_3)_2 = 2Al(NO_3)_3 + 3PbSO_4\downarrow$$

Trong phản ứng này, đương lượng gam của các chất tham gia phản ứng bằng khối lượng mol của chất đó chia cho số điện tích của 1 mol chất đó tham gia phản ứng.

Vậy trong phản ứng trên :

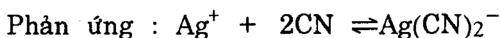
$$đlg_{Al_2(SO_4)_3} = \frac{M_{Al_2(SO_4)_3}}{6} \text{ hay } đlg_{Al} = \frac{M_{Al}}{3}$$

$$đlg_{Pb(NO_3)_2} = \frac{M_{Pb(NO_3)_2}}{2} \text{ hay } đlg_{Pb} = \frac{M_{Pb}}{2}$$

c) Phản ứng tạo phức

Trong phản ứng tạo phức, phản ứng xảy ra phức tạp nên để tính đlg của các chất tham gia phản ứng tạo phức ta phải qui ước đlg của 1 chất rồi từ đó tính đlg của chất kia.

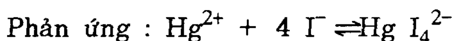
Ví dụ :



Phản ứng : $Ag^+ + 2CN \rightleftharpoons Ag(CN)_2^-$

Nếu $đlg_{Ag^+} = M_{Ag^+}$ thì $đlg_{CN^-} = 2M_{CN^-}$

Nếu $đlg_{CN^-} = M_{CN^-}$ thì $đlg_{Ag^+} = \dfrac{M_{Ag^+}}{2}$



Phản ứng : $Hg^{2+} + 4\,I^- \rightleftharpoons HgI_4^{2-}$

Nếu $đlg_{Hg^{2+}} = M_{Hg^{2+}}$ thì $đlg_{I^-} = 4M_{I^-}$

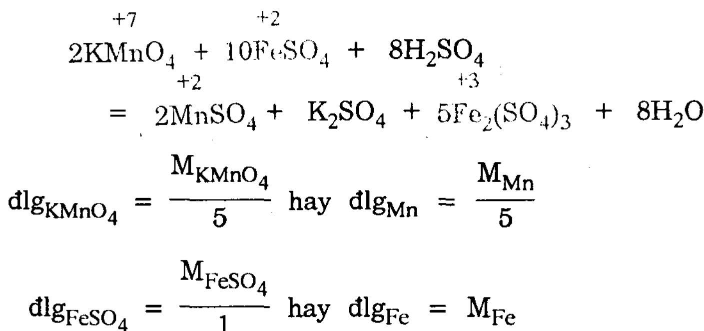
Nếu $đlg_{Hg^{2+}} = \dfrac{M_{Hg^{2+}}}{2}$ thì $đlg_{I^-} = 2M_{I^-}$

Nếu $đlg_{I^-} = M_{I^-}$ thì $đlg_{Hg^{2+}} = \dfrac{M_{Hg^{2+}}}{4}$

d) Phản ứng ôxi hóa khử

Vì 1 electron tương đương với 1 ion H^+ nên đlg của chất oxy hóa hay chất khử bằng khối lượng mol chia cho số electron mà 1 mol chất đó cho hay nhận trong phản ứng oxi hóa khử mà ta xét.

Ví dụ, trong phản ứng :



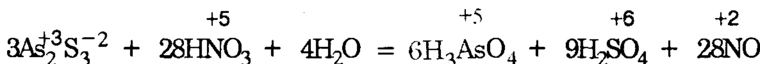
$$2K\overset{+7}{Mn}O_4 + 10\overset{+2}{Fe}SO_4 + 8H_2SO_4$$

$$= 2\overset{+2}{Mn}SO_4 + K_2SO_4 + 5\overset{+3}{Fe_2}(SO_4)_3 + 8H_2O$$

$$đlg_{KMnO_4} = \frac{M_{KMnO_4}}{5} \text{ hay } đlg_{Mn} = \frac{M_{Mn}}{5}$$

$$đlg_{FeSO_4} = \frac{M_{FeSO_4}}{1} \text{ hay } đlg_{Fe} = M_{Fe}$$

Trong phản ứng :



$$3As_2^{+3}S_3^{-2} + 28H\overset{+5}{N}O_3 + 4H_2O = 6H_3\overset{+5}{As}O_4 + 9H_2\overset{+6}{S}O_4 + 28\overset{+2}{N}O$$

$$đlg_{As_2S_3} = \frac{M_{As_2S_3}}{28} \quad ; \quad đlg_{HNO_3} = \frac{M_{HNO_3}}{3}$$

Nồng độ đương lượng được biểu diễn bằng số đlg chất tan có trong 1 lít dung dịch, dùng chữ N hay đlg/l đặt sau chữ số chỉ số đlg.

Người ta thường dùng nồng độ đlg để biểu diễn nồng độ của các dung dịch chuẩn, bởi vì dùng loại nồng độ này dễ tính nồng độ hay hàm lượng của chất cần xác định. Theo định nghĩa về đương lượng gam thì trong các phản ứng hóa học, các chất phản ứng với nhau theo số đlg như nhau và các chất tạo thành sau phản ứng cũng tương đương với nhau về số đlg.

Ví dụ, phản ứng $nA + mB \rightleftharpoons pC + qD$

Mặc dù hệ số các chất trong phản ứng khác nhau nhưng số đlg chất A phản ứng đúng bằng số đlg chất B. Chất C và D tạo thành sau phản ứng cũng có số đlg như nhau.

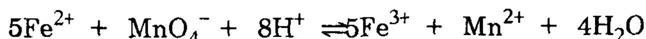
1.4.5 Độ chuẩn (kí hiệu bằng chữ T) được biểu diễn bằng số gam (hay mg hoặc μg) chất tan có trong 1 ml hay 1l dung dịch

Ví dụ, dung dịch NaCl có độ chuẩn bằng 0,1 mg/ml có nghĩa là trong 1 ml dung dịch có chứa 0,1 mg NaCl.

1.4.6. Độ chuẩn theo chất cần xác định (kí hiệu bằng $T_{A/B}$)

Được biểu diễn bằng số gam chất cần xác định B tương đương với 1 ml dung dịch chuẩn chất A.

Ví dụ, tính độ chuẩn của dung dịch $KMnO_4$ 0,02M theo Fe khi xác định Fe theo phản ứng chuẩn độ sau :



$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightleftharpoons 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

Trong phản ứng này $đlg_{MnO_4^-} = \frac{M}{5}$, do đó nồng độ đương lượng của dung dịch $KMnO_4$ là 0,02 x 5 = 0,1 N. Số mili đương lượng gam $KMnO_4$ có trong 1 ml dung dịch là 0,1 x 1 = 0,1

m.đlg. Theo phản ứng số mili đương lượng gam sắt phản ứng với 1 ml dung dịch $KMnO_4$ cũng là 0,1 m.đlg. Vậy số mg Fe tương ứng với 1 ml dung dịch $KMnO_4$ là : 0,1 x 56 = 5,6 mg ; tức là $T_{KMnO_4 0,02M/Fe}$ = 0,0056g/ml.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

1.1. Viết phương trình phản ứng ion xảy ra (nếu có) trong các dung dịch nước sau:

a) $K_2SO_4 + CH_3COONa$

b) $NaHSO_4 + Ba(OH)_2$

c) $K_2SO_3 + HCl$ (có số mol bằng nhau)

đ) $CH_3COONH_4 + Ca(OH)_2$

e) $(CH_3COO)_2Zn + H_2S$

g) $MgSO_4$ + dung dịch NH_3

h) $CH_3COOH + CaCO_3$

1.2. Viết biểu thức định luật tác dụng khối lượng đối với các cân bằng sau:

a) $CH_3COO + H^+ \rightleftharpoons CH_3COOH$

b) $CH_3COO + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH$

c) $CH_3COOH + CN \rightleftharpoons HCN + CH_3COO$

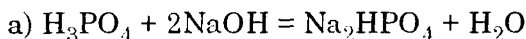
d) $Ca_3(PO_4)_2\downarrow \rightleftharpoons 3Ca^{2+} + 2PO_4^{3}$

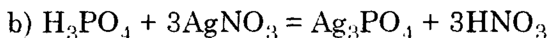
e) $MnO_2\downarrow + 2Cl + 4H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + Cl_2\uparrow + 2H_2O$

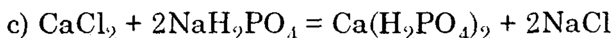
1.3. a) Mẫu nước chứa 3ppm Fe^{3+}. Tính nồng độ mol/l của Fe^{3+} trong nước.

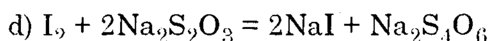
b) Hàm lượng ion Ca^{2+} trong 1 lít nước là 0,0012g. Tính nồng độ Ca^{2+} theo ppm.

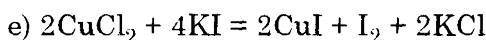
1.4. Xác định đương lượng gam của các chất trong các phản ứng sau:

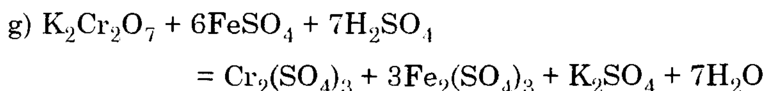

a) $H_3PO_4 + 2NaOH = Na_2HPO_4 + H_2O$


b) $H_3PO_4 + 3AgNO_3 = Ag_3PO_4 + 3HNO_3$

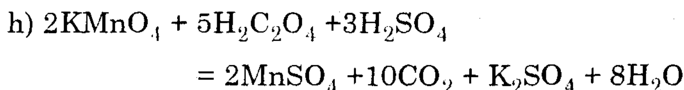

c) $CaCl_2 + 2NaH_2PO_4 = Ca(H_2PO_4)_2 + 2NaCl$


d) $I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6$

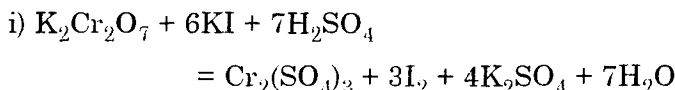

e) $2CuCl_2 + 4KI = 2CuI + I_2 + 2KCl$


g) $K_2Cr_2O_7 + 6FeSO_4 + 7H_2SO_4$

$= Cr_2(SO_4)_3 + 3Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O$


h) $2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4$

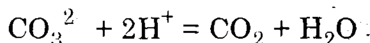
$= 2MnSO_4 + 10CO_2 + K_2SO_4 + 8H_2O$


i) $K_2Cr_2O_7 + 6KI + 7H_2SO_4$

$= Cr_2(SO_4)_3 + 3I_2 + 4K_2SO_4 + 7H_2O$


k) $2KIO_3 + 10KI + 12HCl = 6I_2 + 12KCl + 6H_2O$

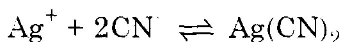
1.5. Phải lấy bao nhiêu gam Na_2CO_3 (M=105,99) để pha 250ml dung dịch Na_2CO_3 0,1N để chuẩn độ HCl theo phản ứng:


$$CO_3^{2} + 2H^+ = CO_2 + H_2O$$

1.6. Tính nồng độ đương lượng của dung dịch $KMnO_4$ 0,01M nếu dùng để chuẩn độ các chất khử trong môi trường axit mạnh.

1.7. Cần lấy bao nhiêu gam $K_2Cr_2O_7$ để pha 200ml dung dịch $K_2Cr_2O_7$ 0,1N (M = 294,192) để chuẩn độ các chất khử trong môi trường axit.

1.8. Tính nồng độ đương lượng của dung dịch KCN 0,05M để chuẩn độ dung dịch $AgNO_3$ theo phản ứng tạo phức



$$Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^-$$

1.9. Tính độ chuẩn (g kim loại/ml hay mg kim loại/ml) của các dung dịch sau:

a) dung dịch $CuSO_4$ 0,1M

b) dung dịch $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.12H_2O$ 0,01M

c) dung dịch $K_2Cr_2O_7$ 0,1N dùng để chuẩn độ chất khử trong môi trường axit.

1.10. Tính độ chuẩn theo Fe, theo H_2O_2, theo Mn của dung dịch $KMnO_4$ 0,01N khi dùng dung dịch đó để chuẩn độ:

a) dung dịch Fe^{2+} trong môi trường axit mạnh

b) dung dịch H_2O_2 trong môi trường axit mạnh

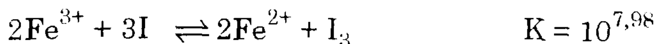
c) dung dịch Mn^{2+} trong môi trường axit yếu khi có mặt pyrophotphat để tạo phức với ion Mn (III).

1.11. Tính lực ion của dung dịch gồm $NaNO_3$ 0,01M; NaOH 0,02M và $BaCl_2$ 0,05M.

1.12. Tính hệ số hoạt độ của ion OH^- trong dung dịch NaOH 10^{-3}M và NaCl 9.10^{-3}M. Tính pOH của các dung dịch đó.

1.13. Tính độ điện li của dung dịch HCN 10^{-4}M. Cho biết $K_{HCN} = 10^{-9,35}$.

1.14. Tính nồng độ cân bằng của các ion trong dung dịch gồm Fe^{3+} 10^{-2}M; H^+ 1M và I^- 0,1M. Biết rằng trong dung dịch chủ yếu xảy ra cân bằng sau:



$$2Fe^{3+} + 3I^- \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + I_3^- \qquad K = 10^{7,98}$$

1.15. Tính nồng độ cân bằng trong dung dịch gồm CH_3COOH 0,1M và CH_3COONa 1M. Cho biết $K_{CH_3COOH} = 1,74.10^{-5}$.

Chú ý: Hàm lượng cấu tử có trong mẫu thường được biểu diễn dưới dạng $\frac{m}{Q}K$. Ở đây:

m : lượng cấu tử có trong mẫu;

Q : lượng mẫu;

K : thừa số tính.

– Nếu m và Q cùng đơn vị khối lượng và K = 100 thì hàm lượng cấu tử được biểu diễn bằng hàm lượng %.

– Nếu m và Q cùng đơn vị khối lượng và K = 1.000.000 thì hàm lượng cấu tử được biểu diễn bằng phần triệu khối lượng cấu tử trong mẫu (ppm - phần triệu, đó là viết tắt "part per million"). Còn nếu K = 1.000.000.000 thì là ppb.

Ví dụ: trong 1g NaCl có chứa 0,0015mg Fe thì hàm lượng Fe trong NaCl là 1,5ppm.

Chương II

PHẢN ỨNG AXIT BAZƠ

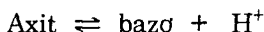
2.1. Định nghĩa theo J.N.Bronsted

Axit là chất có khả năng cho proton (H^+)

Bazơ là chất có khả năng nhận proton

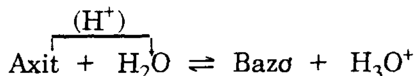
Chất vừa có khả năng cho proton, vừa có khả năng nhận proton gọi là chất lưỡng tính.

Một axit sau khi cho một proton sẽ trở thành một bazơ và gọi là bazơ liên hợp với axit. Cặp axit bazơ đó gọi là cặp axit bazơ liên hợp. Một cặp axit bazơ liên hợp được biểu diễn bằng cân bằng sau.

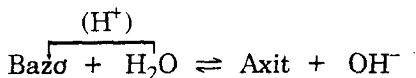


$$\text{Axit} \rightleftharpoons \text{bazơ} + H^+$$

Proton không có khả năng tồn tại tự do, nên một chất chỉ thể hiện tính axit hay bazơ trong dung môi có khả năng cho hay nhận proton. Chẳng hạn dung môi là H_2O thì có cân bằng sau :



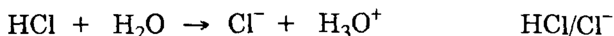
$$\text{Axit} + H_2O \overset{(H^+)}{\rightleftharpoons} \text{Bazơ} + H_3O^+$$



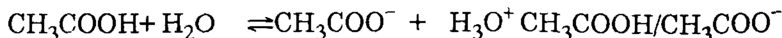
$$\text{Bazơ} + H_2O \overset{(H^+)}{\rightleftharpoons} \text{Axit} + OH^-$$

Thí dụ :

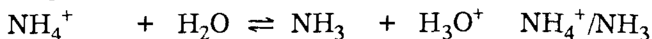
Axit (Bazơ) Bazơ (Axit) liên hợp Cặp Axit bazơ liên hợp



$$HCl + H_2O \rightarrow Cl^- + H_3O^+ \qquad HCl/Cl^-$$



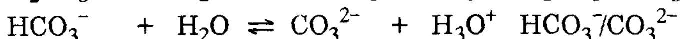
$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+ \qquad CH_3COOH/CH_3COO^-$$



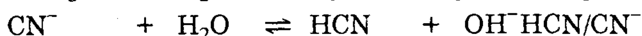
$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+ \qquad NH_4^+/NH_3$$



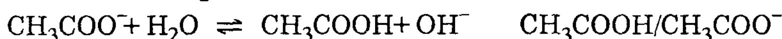
$$H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H_3O^+ \qquad H_2CO_3/HCO_3^-$$



$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_3O^+ \qquad HCO_3^-/CO_3^{2-}$$



$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^- \qquad HCN/CN^-$$



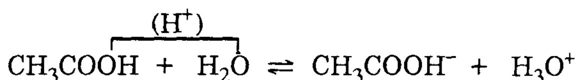
$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^- \qquad CH_3COOH/CH_3COO^-$$

Bazơ Axit

Theo quan điểm mới ion NH_4^+ là axit; CN^-, CH_3COO^- là bazơ; ion HCO_3^- vừa là axit (trong cặp HCO_3^-/CO_3^{2-}) vừa là bazơ (trong cặp H_2CO_3/HCO_3^-) nên HCO_3^- là lưỡng tính.

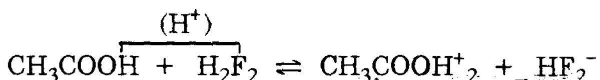
H_2O là một dung môi vừa có khả năng cho proton, vừa có khả năng nhận proton nên nước là dung môi lưỡng tính.

Tùy theo bản chất của dung môi, một chất có thể có tính axit hay tính bazơ. Thí dụ, trong nước CH_3COOH là một axit.



$$CH_3COOH + H_2O \overset{(H^+)}{\rightleftharpoons} CH_3COOH^- + H_3O^+$$

nhưng trong hidroflorua lỏng (H_2F_2) thì CH_3COOH lại là một bazơ

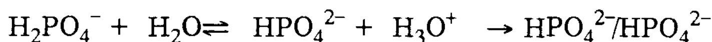


$$CH_3COOH + H_2F_2 \overset{(H^+)}{\rightleftharpoons} CH_3COOH^+_2 + HF_2^-$$

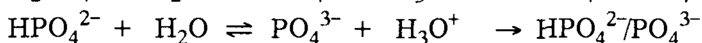
Như vậy định nghĩa axit bazơ của J.N.Bronsted tổng quát và nêu được vai trò của dung môi.

Các axit khi hòa tan vào dung môi mà chỉ nhường cho dung môi một proton thì gọi là đơn axit (thí dụ HCl, CH_3COOH, NH_4^+ ...). Các bazơ chỉ nhận một proton thì gọi là đơn bazơ (thí dụ, KOH, NH_3, CN^-, CH_3COO^- ...). Những axit có khả năng nhường 2, 3 ... proton, thì gọi là đa axit và những bazơ có khả năng nhận từ 2 proton trở lên được gọi là đa bazơ.

Thí dụ $H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H_3O^+$ cặp axit bazơ liên hợp là $H_3PO_4/H_2PO_4^-$.



$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H_3O^+ \quad \rightarrow HPO_4^{2-}/HPO_4^{2-}$$



$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H_3O^+ \quad \rightarrow HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}$$

H_3PO_4 là một đa axit. Tương tự PO_4^{3-}, S^{2-} là đa bazơ.



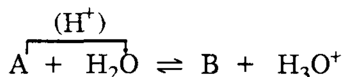
$$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^- \qquad HS^-/S^{2-}$$



$$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_2S + OH^- \qquad H_2S/HS^-$$

2.2. Cường độ của axit và bazơ - hằng số axit (K_a) và hằng số bazơ (K_b) - Mối liên hệ giữa K_a và K_b của một cặp axit bazơ liên hợp

Nếu ta kí hiệu axit là A và bazơ liên hợp với nó là B thì khi cho A vào H_2O, nó sẽ nhường proton cho H_2O và tạo thành B theo phản ứng :



$$A + H_2O \xrightarrow{(H^+)} \rightleftharpoons B + H_3O^+$$

Cặp axit bazơ liên hợp là A/B, ion H_3O^+ là ion H^+ bị hidrat hóa được gọi là ion hidroni hoặc oxoni. Hằng số cân bằng của phản ứng trên được biểu diễn bằng hệ thức :

$$K = \frac{[B]\,[H_3O^+]}{[A]\,[H_2O]}$$

Trong H_2O thì $[H_2O] \approx \frac{1000}{18} \approx 55{,}6$ mol/l, nồng độ này rất lớn so với nồng độ cân bằng của các ion và phân tử khác trong dung dịch, nên có thể coi là không đổi (hằng số) nên biểu thức trên có thể viết thành

$$K[H_2O] = \frac{[B]\,[H_3O^+]}{[A]} \text{ được kí hiệu bằng } K_a \qquad (2.1)$$

K_a được gọi là hằng số axit. Axit càng mạnh tức là nhường

proton cho nước càng nhiều thì K_a càng lớn và ngược lại, cho nên K_a là một đại lượng đặc trưng cho cường độ của axit.

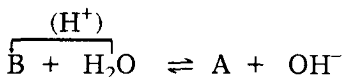
Ion H_3O^+ là ion H^+ bị hidrat hóa nên để đơn giản từ đây chúng ta thay H_3O^+ bằng H^+ và

$$K_a = \frac{[B]\,[H^+]}{[A]}$$

Để thuận lợi cho việc tính toán, người ta còn dùng đại lượng $pK_a = -\lg K_a$ (giống như $pH = -\lg [H^+]$).

CH_3COOH có $pK_a = 4,75$ còn HCN có $pK_a = 9,4$ thì CH_3COOH mạnh hơn axit HCN. Những axit có khả năng nhường tất cả proton của mình cho nước thì gọi là axit mạnh, ta nói axit phân li hoàn toàn (như HCl, $HClO_4$, HNO_3 ...) và như vậy $[A] \approx 0$, do đó đối với axit mạnh $K_a = \infty$.

Một bazơ (B) nhận proton của H_2O theo phản ứng :



$$B + H_2O \rightleftharpoons A + OH^-$$

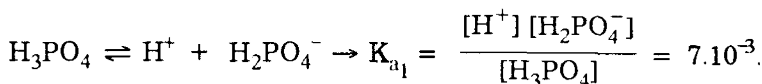
$$K = \frac{[A]\,[OH^-]}{[B]\,[H_2O]}$$

$$K\,[H_2O] = \frac{[A]\,[OH^-]}{[B]} \text{ được kí hiệu bằng } K_b \qquad (2.2)$$

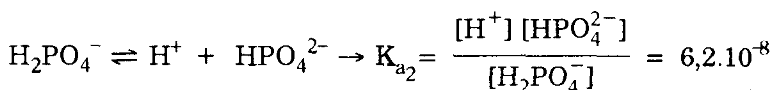
và $K_b = \dfrac{[A]\,[OH^-]}{[B]}$; $pK_b = -\lg K_b$

NH_3 có $pK_b = 4,75$ là bazơ mạnh hơn CH_3COO^- có $pK_b = 9,25$. Đối với các bazơ mạnh KOH, NaOH ... phân li hoàn toàn nên có $K_b = \infty$.

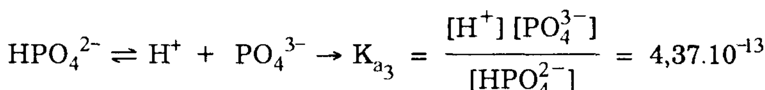
Trong dung dịch nước các đa axit, như H_3PO_4 lần lượt nhường proton cho nước người ta nói các đa axit phân li từng nấc, mỗi nấc cho một proton :



$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^- \rightarrow K_{a_1} = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7.10^{-3}.$$

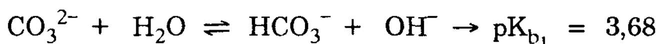


$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-} \rightarrow K_{a_2} = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6,2.10^{-8}$$

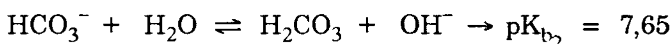


$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-} \rightarrow K_{a_3} = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 4,37.10^{-13}$$

Đối với các đa bazơ cũng vậy, chẳng hạn CO_3^{2-}, trong H_2O có các cân bằng sau :



$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^- \rightarrow pK_{b_1} = 3,68$$



$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^- \rightarrow pK_{b_2} = 7,65$$

Quan hệ giữa hằng số axit (K_a) và hằng số bazơ (K_b) của một cặp axit *bazơ liên hợp (A/B).*

Hằng số axit $K_a = \dfrac{[H^+][B]}{[A]}$

Hằng số bazơ của bazơ liên hợp $K_b = \dfrac{[A][OH^-]}{[B]}$

Cặp axit bazơ liên hợp tồn tại trong cùng một dung dịch nên ta có :

$$K_a \,.\, K_b = \frac{[H^+][B]}{[A]} \cdot \frac{[A][OH^-]}{[B]} = [H^+]\ [OH^-]$$

mà $[H^+]\ [OH^-] = K_{H_2O}$

Vậy tích hằng số axit và hằng số bazơ của một cặp axit bazơ liên hợp bằng tích số ion của nước.

$$K_a \,.\, K_b = [H^+]\ [OH^-] = K_{H_2O} = 10^{-14} \text{ (ở } 25^oC)$$

hay $$pK_a + pK_b = pK_{H_2O} = 14 \qquad (2.3)$$

Dùng biểu thức này, khi biết được K_a của một axit ta dễ dàng tính được K_b của bazơ liên hợp với nó.

Thí dụ, HCl là một axit mạnh có $K_a = \infty$ nên bazơ liên hợp với nó là Cl^- có $K_b = \frac{10^{-14}}{\infty} = 0$ là một bazơ vô cùng yếu. NH_3 là một bazơ yếu có $K_b = 10^{-4,75}$, axit liên hợp với nó là NH_4^+ có $K_a = \frac{10^{-14}}{10^{-1,75}} = 10^{-9,25}$.

2.3. Tính pH của các dung dịch axit và bazơ

2.3.1. pH của các dung dịch axit mạnh, bazơ mạnh

Giả sử có dung dịch nước của axit mạnh (kí hiệu tổng quát là HA), nồng độ là C_a. Trong dung dịch có các quá trình sau :

Sự phân li hoàn toàn của axit : $HA \rightarrow H^+ + A^-$, cân bằng phân li của H_2O : $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ ($K_{H_2O} = 10^{-14}$).

Nồng độ ion H^+ trong dung dịch bằng tổng nồng độ ion H^+ do HA phân li và H^+ do nước phân li.

$$[H^+]_{dd} = [H^+]_{HA} + [H^+]_{H_2O}$$

Vì HA là axit mạnh, phân li hoàn toàn nên $[H^+]_{HA} = C_a$, còn nồng độ H^+ do nước phân li bằng nồng độ OH^-, nên :

$$[H^+] = C_a + [OH^-] \qquad (2.4)$$

* Khi nồng độ của axit $Ca \geqslant 10^{-6}$ M thì sự phân li của H_2O không đáng kể tức là lượng $[OH^-]$ rất nhỏ, ta có thể bỏ qua nó cạnh C_A và ta có :

$$[H^+] = C_a \qquad (2.5)$$

$$pH = -lgC_a$$

Thí dụ. Tính pH của dung dịch HCl có các nồng độ sau :

a) 10^{-6}M ; b) 5.10^{-3}M ; c) 0,2M

Áp dụng công thức (2.5) ta có :

a) $pH = -lg\ 10^{-6} = 6$

Trường hợp này $[H^+] = 10^{-6} \rightarrow [OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-6}} = 10^{-8}$.

Rõ ràng $[OH^-]$ trong dung dịch chỉ bằng 1% nồng độ C_a nên việc bỏ qua sự phân li của nước là hợp lý.

b) $pH = -lg\ 5.10^{-3} = -0,7 + 3 = 2,3$

c) $pH = -lg\ 0,2 = -lg\ 2.10^{-1} = -0,3 + 1 = 0,7$

* Khi nồng độ $C_a \approx 10^{-7}$ thì không thể bỏ qua được OH^- trong (2.4). Do đó nồng độ H^+ trong dung dịch bằng :

$$[H^+] = C_a + [OH^-]$$

$$[H^+] = C_a + \frac{K_{H_2O}}{[H^+]}$$

Ta có phương trình bậc 2 :

$$[H^+]^2 - C_a\ [H^+] - K_{H_2O} = 0 \qquad (2.6)$$

Muốn tính pH của dung dịch ta phải giải phương trình bậc 2 này. Thí dụ, tính pH của dung dịch HCl 10^{-7}M và 10^{-8}M.

Áp dụng công thức (2.6) ta có

a) Khi $C_a = 10^{-7}$ giải phương trình

$$[H^+]^2 - 10^{-7}[H^+] - 10^{-14} = 0$$

Ta tìm được $[H^+] = 1,26.10^{7}$

$$pH = -lg\ (1,26\ .\ 10^{-7}) = 6,79$$

b) Khi $C_a = 10^{-8}$ giải phương trình

$$[H^+]^2 - 10^{-8}[H^+] - 10^{-14} = 0$$

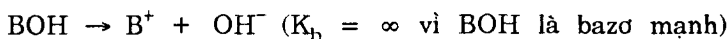
Ta tìm được $[H^+] = 10^{-6,91} \rightarrow pH = 6,91$.

* Khi C_a nhỏ hơn 10^{-7} rất nhiều (chẳng hạn bằng 10^{-9}M) thì có thể bỏ qua C_a cạnh $[OH^-]$. Do đó $[H^+] = [OH^-]$, tức là :

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]} \rightarrow [H^+] = \sqrt{K_{H_2O}} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ và pH } = 7$$

Tính pH của dung dịch bazơ mạnh cũng lập luận và tính toán tương tự như khi tính pH của dung dịch axit mạnh.

Giả sử có dung dịch nước của bazơ mạnh (kí hiệu tổng quát là BOH), nồng độ là C_b. Các quá trình xảy ra trong dung dịch.



$BOH \rightarrow B^+ + OH^-$ ($K_b = \infty$ vì BOH là bazơ mạnh)



$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ ($K_{H_2O} = 10^{-14}$)

$$[OH^-] = C_b + [H^+] \qquad (2.7)$$

Tương tự như trường hợp với axit mạnh

* Nếu $C_b \geqslant 10^{-6}$ ta có thể bỏ qua $[H^+]$ cạnh C_b

$$[OH^-] = C_b \rightarrow pOH \approx -\lg C_b$$

và $$pH = 14 - pOH$$

hay $$pH = 14 + \lg C_b.$$

* Nếu $C_b \approx 10^{-7}$ thì

$$[OH^-] = C_b + [H^+]$$

$$\frac{K_{H_2O}}{[H^+]} = C_b + [H^+]$$

Ta phải giải phương trình bậc 2 :

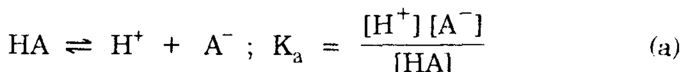
$$[H^+]^2 + C_b[H^+] - K_{H_2O} = 0 \qquad (2.8)$$

* Nếu C_b nhỏ hơn 10^{-7} rất nhiều, ta có thể bỏ qua C_b cạnh $[H^+]$ và khi đó $[H^+] = [OH^-]$ và pH = 7.

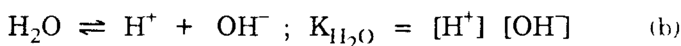
2.3.2. pH của dung dịch đơn axit yếu và đơn bazơ yếu

Dung dịch đơn axit yếu (kí hiệu là HA)

Trong dung dịch nước của đơn axit yếu (HA có hằng số axit là K_a), nồng độ Ca, có các cân bằng sau :



$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \; ; \; K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \qquad (a)$$



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \; ; \; K_{H_2O} = [H^+]\,[OH^-] \qquad (b)$$

Áp dụng định luật bảo toàn nồng độ đối với axit HA ta có :

$$[HA] + [A^-] = C_a \qquad (c)$$

Áp dụng định luật bảo toàn diện tích trong dung dịch ta có

$$[H^+] = [A^-] + [OH^-] \qquad (d)$$

Từ (d) suy ra $[A^-] = [H^+] - [OH^-]$ (e)

Thay (e) vào (c) $[HA] = C_a - [H^+] + [OH^-]$ (f)

Thay (e), (f) vào (a) rồi rút $[H^+]$ ra ta có :

$$[H^+] = K_a \frac{C_a - [H^+] + [OH^-]}{[H^+] - [OH^-]} \qquad (2.9)$$

Đây là phương trình bậc 3 đối với $[H^+]$ nên việc giải hơi phức tạp. Tuy nhiên trong một số trường hợp cụ thể việc giải phương trình sẽ đơn giản nếu ta bỏ qua các đại lượng nhỏ bên cạnh đại lượng lớn trong biểu thức của một tổng. Cụ thể :

+ Nếu C_a đủ lớn và K_a cũng không quá nhỏ, $[H^+] \geqslant 10^{-6}$ thì ta có thể bỏ qua $[OH^-]$ cạnh $[H^+]$; phương trình (2.9) trở nên đơn giản còn

$$[H^+] = K_a \frac{C_a - [H^+]}{[H^+]} \qquad (2.10)$$

* Nếu $[H^+]$ lại nhỏ hơn C_a nhiều thì phương trình trên lại được đơn giản tiếp thành :

$$[H^+] = K_a \frac{C_a}{[H^+]}$$

$$[H^+] = \sqrt{K_a C_a}$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \lg C_a \qquad (2.11)$$

Thí dụ :

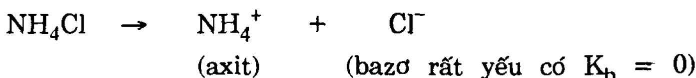
1. Tính pH của dung dịch CH_3COOH 0,1M có $pK_a = 4,75$

Áp dụng công thức (2.11) ta có :

$$pH = \frac{1}{2} \cdot 4,75 - \frac{1}{2} \lg 10^{-1} = 2,87$$

2. Tính pH của dung dịch NH_4Cl 0,1M, NH_3 có $pK_b = 4,75$

Trong dung dịch NH_4Cl phân li hoàn toàn



$$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

(axit) (bazơ rất yếu có $K_b = 0$)

Dung dịch là dung dịch của axit yếu NH_4^+ có nồng độ 0,1M và $pK_{NH_4^+} = 14 - pK_b = 14 - 4,75 = 9,25$.

Áp dụng công thức (2.11) ta có :

$$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \lg C_a = \frac{1}{2} 9,25 - \frac{1}{2} \lg 10^{-1} = 5,13$$

3. Tính pH của dung dịch axit salixilic 10^{-3}M có $pK_a = 3$. Ta thử áp dụng công thức (2.11).

$$pH = \frac{1}{2} 3 - \frac{1}{2} \lg 10^{-3} = 3 \rightarrow [H^+] = 10^{-3}$$

Rõ ràng ta không bỏ qua được $[H^+]$ cạnh C_a nên phải dùng công thức (2.10).

$$[H^+] = K_a \frac{C_a - [H^+]}{[H^+]} = 10^{-3} \frac{10^{-3} - [H^+]}{[H^+]}$$

$[H^+]^2 + 10^{-3}[H^+] - 10^{-6} = 0$ giải phương trình này ta tính được $[H^+] = 6,2 \cdot 10^{-4}$ suy ra pH = 3,21.

Dung dịch đơn bazơ yếu (kí hiệu đơn bazơ yếu BOH)

Trong dung dịch nước của đơn bazơ yếu BOH (có K_b), nồng độ C_b (mol/l) có các cân bằng sau :

$$BOH \rightleftharpoons B^+ + OH^- \rightarrow K_b = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]} \rightarrow [OH^-] = K_b = \frac{[BOH]}{[B^+]}$$

$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$; $K_{H_2O} = [H^+][OH^-]$

Áp dụng định luật bảo toàn điện tích :

$[B^+] + [H^+] = [OH^-]$ ta có $[B^+] = [OH^-] - [H^+]$

Áp dụng định luật bảo toàn khối lượng :

$$[BOH] + [B^+] = C_b$$

Ta có : $[BOH] = C_b - [B^+]$

Thay giá trị $[B^+]$ ta có $[BOH] = C_b + [H^+] - [OH^-]$.

Do đó : $[OH^-] = K_b \dfrac{C_b + [H^+] - [OH^-]}{[OH^-] - [H^+]}$

Trong dung dịch bazơ yếu nên $[H^+] << [OH^-]$ nên ta còn :

$$[OH^-] = K_b \frac{C_b - [OH^-]}{[OH^-]} \qquad (2.12)$$

Nếu C_b đủ lớn và K_b không quá nhỏ thì $C_b >> [OH^-]$, ta còn :

$$[OH^-] = K_b \frac{C_b}{[OH^-]} \rightarrow [OH^-] = \sqrt{C_b K_b} \qquad (2.13)$$

$pOH = \dfrac{1}{2} pK_b - \dfrac{1}{2} lgC_b$, để tính pH ta dùng tiếp công thức $pH = 14 - pOH$.

Thí dụ : Tính pH của các dung dịch sau :

a) NH_3 0,1M $pK_{NH_3} = 4,75$

b) CH_3COONa 0,1M $pK_{CH_3COOH} = 4,75$

Áp dụng công thức (2.13) ta có :

a) $pOH = \dfrac{1}{2} 4,75 - \dfrac{1}{2} lg10^{-1} = 2,88$

$$pH = 14 - 2,88 = 11,12$$

b) $CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$

là bazơ yếu ($pK_b = 9,25$) — là axit rất yếu ($K_a = 0$)

nên $$pOH = \frac{1}{2}\,9,25 - \frac{1}{2}\,\lg 10^{-1} = 5,13$$

$$pH = 14 - 5,13 = 8,87.$$

2.3.3. pH của dung dịch hỗn hợp axit và bazơ liên hợp – dung dịch đệm pH

Giả sử ta có dung dịch hỗn hợp gồm axit HA và bazơ liên hợp A^-. Chẳng hạn trong dung dịch có HA, nồng độ mol/l là C_a hằng số axit là K_a và NaA có nồng độ C_b (mol/l) trong dung dịch có các cân bằng sau :

$$NaA \rightarrow Na^+ + A^-$$

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \quad (1)$$

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad (2)$$

Ta có $$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \rightarrow [H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]} \quad (*)$$

Áp dụng định luật bảo toàn điện tích :

$$[Na^+] + [H^+] = [A^-] + [OH^-]$$

C_b

$$[A^-] = C_b + [H^+] - [OH^-] \quad (a)$$

Áp dụng định luật bảo toàn khối lượng :

$$[HA] + [A^-] = C_a + C_b$$

$[HA] = C_a + C_b - [A]$. Thay giá trị $[A^-]$ ở (a) vào :

$$[HA] = C_a - [H^+] + [OH^-] \quad (b)$$

Thay (a) và (b) vào (*) ta được :

$$[H^+] = K_a \frac{C_a - [H^+] + [OH^-]}{C_b + [H^+] - [OH^-]} \quad (2.14)$$

Dựa vào các cân bằng xảy ra trong dung dịch, ta thấy nồng độ ion H^+ (pH) trong dung dịch này thay đổi rất ít khi ta thêm vào dung dịch một ít axit mạnh hay bazơ mạnh.

Khi thêm axit vào dung dịch tức là tăng nồng độ ion H^+ lên thì lập tức cân bằng (1) sẽ chuyển dịch về phía trái làm giảm ion H^+ và tạo thành axit yếu ít phân li HA, ngược lại, nếu thêm vào dung dịch một ít bazơ mạnh tức là tăng OH^- lên làm cân bằng (1) chuyển dịch sang phải, HA sẽ phân li và bù lại số ion H^+ đã phản ứng với OH^- kết quả là sau khi cân bằng được thiết lập, nồng độ ion H^+ trong dung dịch thay đổi không đáng kể. (tức là pH của dung dịch thay đổi ít). Loại dung dịch này được gọi là dung dịch đệm pH.

Đối với các dung dịch đệm pH, thường $[OH^-]$ và $[H^+]$ không đáng kể so với C_a và C_b vì A^- và HA có sẵn trong dung dịch cản trở quá trình sinh ra H^+ và OH^- trong các cân bằng sau :



$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$



$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$$

Vì vậy, trong thực tế công thức (2.14) được đơn giản hóa thành :

$$[H^+] = K_a \frac{C_a}{C_b} \quad (2.15)$$

hay $pH = pK_a - \lg \frac{C_a}{C_b}$ hoặc $pH = pK_a + \lg \frac{C_b}{C_a}$.

Thí dụ : Tính pH của các dung dịch hỗn hợp sau :

a) CH_3COOH 0,1 M + CH_3COONa 0,1 M

b) CH_3COOH 0,3 M + CH_3COONa 0,1 M

c) NH_4Cl 0,1 M + NH_3 0,1 M

d) NH_4Cl 0,1 M + NH_3 0,3 M

cho $pK_{CH_3COOH} = 4,75$ và $pK_{NH_3} = 4,75$.

Tất cả 4 dung dịch hỗn hợp trên đều là dung dịch hỗn hợp của các cặp axit bazơ liên hợp, chúng đều là các dung dịch đệm pH. Áp dụng công thức (2.15) để tính pH của các dung dịch trên.

a) $pH = 4,75 - \lg \dfrac{0,1}{0,1} = 4,75.$

b) $pH = 4,75 - \lg \dfrac{0,3}{0,1} = 4,75 - 0,48 = 4,27$

c) $pH = 9,25 - \lg \dfrac{0,1}{0,1} = 9,25$

$(pK_{NH_4^+} = 14 - pH_{NH_3} = 14 - 4,75 = 9,25).$

d) $pH = 9,25 - \lg \dfrac{0,1}{0,3} = 9,25 + 0,48 = 9,73.$

Để thấy rõ tác dụng đệm của loại dung dịch trên, ta xét thí dụ sau :

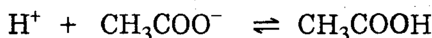
Thí dụ : pH của dung dịch hỗn hợp CH_3COOH 0,1M + CH_3COONa 0,1M thay đổi như thế nào, nếu thêm vào 1 lít dung dịch đó :

a) 0,01 mol HCl   b) 0,01 mol NaOH

Dung dịch hỗn hợp trên có pH bằng :

$$pH = 4,75 - \lg \frac{0,1}{0,1} = 4,75.$$

a) Khi thêm 0,01 mol HCl vào 1 lít dung dịch trên, trong dung dịch sẽ có phản ứng :



$$H^+ + CH_3COO^- \rightleftharpoons CH_3COOH$$

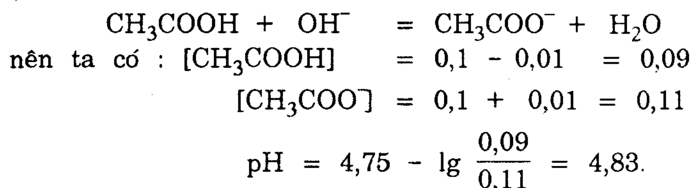
Ta có : $[CH_3COO^-] = 0,1 - 0,01 = 0,09$

$[CH_3COOH] = 0,1 + 0,01 = 0,11$

$$pH = 4,75 - \lg \frac{0,11}{0,09} = 4,66.$$

Như vậy khi thêm 10^{-2} mol HCl vào hệ dung dịch trên thì pH của dung dịch chỉ thay đổi từ 4,75 xuống 4,66 tức là 0,09 đơn vị pH, có thể coi sự thay đổi đó gần như không đáng kể. Trong khi đó nếu thêm 10^{-2} mol HCl vào 1 lít nước (có pH = 7) thì sẽ được dung dịch có pH = 2 ; tức là pH của dung dịch thay đổi từ 7 xuống còn 2 tức là 5 đơn vị pH.

b) Khi thêm 0,01 mol NaOH vào 1 lít dung dịch trên, trong dung dịch sẽ có phản ứng :



$$CH_3COOH + OH^- = CH_3COO^- + H_2O$$

nên ta có : $[CH_3COOH] = 0,1 - 0,01 = 0,09$

$$[CH_3COO^-] = 0,1 + 0,01 = 0,11$$

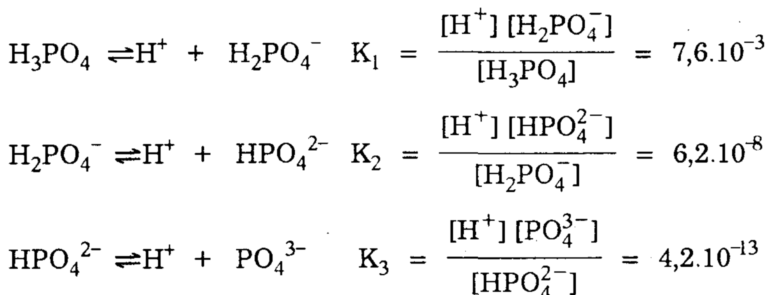
$$pH = 4,75 - \lg \frac{0,09}{0,11} = 4,83.$$

Giá trị pH của dung dịch chỉ tăng : 4,83 – 4,75 = 0,08 đơn vị pH, trong khi đó nếu thêm 0,01 mol NaOH vào 1 lít nước thì pH của dung dịch tăng từ 7 lên 12 tức là 5 đơn vị pH.

2.3.4. pH của dung dịch đa axit và dung dịch muối của chúng

Đa axit là axit khi hòa tan vào nước sẽ lần lượt phân li theo nhiều nấc, mỗi nấc cho 1 proton và có hằng số axit riêng. Hằng số axit của nấc sau thường nhỏ hơn hằng số axit nấc trước.

Thí dụ, axit photphoric (H_3PO_4) trong nước phân li lần lượt từng nấc như sau :



$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^- \quad K_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7,6.10^{-3}$$

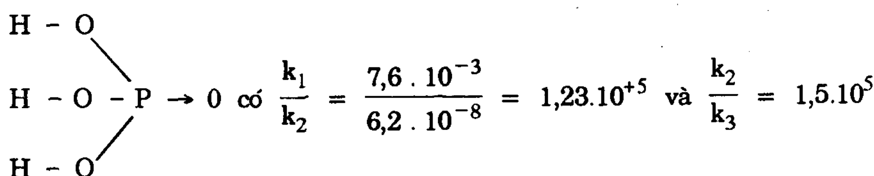
$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-} \quad K_2 = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6,2.10^{-8}$$

$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-} \quad K_3 = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 4,2.10^{-13}$$

Nói chung proton tách ra khỏi phân tử axit ở nấc trước dễ hơn nấc sau, vì số proton tách ra càng tăng thì phân tử mất proton càng âm, nên giữ proton càng chặt. Vì vậy hằng số axit của nấc sau bao giờ cũng nhỏ hơn nấc trước.

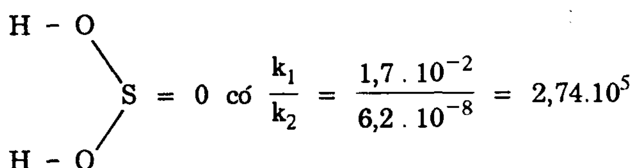
Đối với các oxi axit có các nhóm OH^- đính vào cùng một nguyên tử thì hằng số axit nấc sau thường chỉ bằng khoảng 10^{-5} hằng số axit của nấc trước.

Thí dụ H_3PO_4.



$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{7,6 \cdot 10^{-3}}{6,2 \cdot 10^{-8}} = 1,23.10^{+5} \text{ và } \frac{k_2}{k_3} = 1,5.10^5$$

H_2SO_3

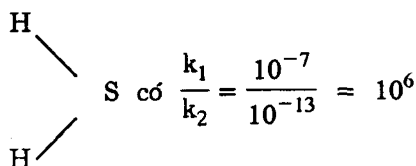


$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{1,7 \cdot 10^{-2}}{6,2 \cdot 10^{-8}} = 2,74.10^5$$

Đối với axit có 2 proton trong phân tử đều đính trực tiếp vào cùng một nguyên tử thì hằng số phân li của nấc hai còn có thể nhỏ hơn hằng số phân li của nấc thứ nhất trên 10^5 lần.

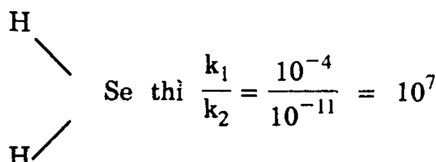
Thí dụ :

H_2S



$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{10^{-7}}{10^{-13}} = 10^6$$

Axit selenhidric H_2Se



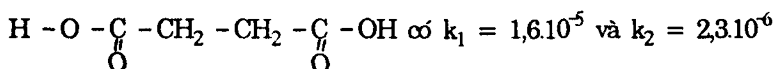
$$\text{Se thì } \frac{k_1}{k_2} = \frac{10^{-4}}{10^{-11}} = 10^7$$

Trong phân tử H_2O, proton thứ 2 thực tế không bị tách ra khỏi oxi nên tỉ số $\frac{k_1}{k_2}$ có thể coi là lớn vô cùng.

Đối với các đa axit hữu cơ có mạch cacbon giữa các nhóm cacboxyl (–COOH) càng dài thì các hằng số axit càng gần nhau.

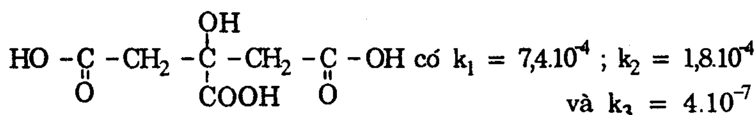
Thí dụ :

Axit sucinic



có $k_1 = 1,6.10^{-5}$ và $k_2 = 2,3.10^{-6}$

axit xitric



có $k_1 = 7,4.10^{-4}$; $k_2 = 1,8.10^{-4}$ và $k_3 = 4.10^{-7}$

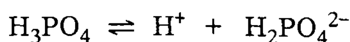
Đối với những axit có hằng số axit các nấc khác nhau nhiều ($\geq 10^4$ lần) thì việc tính pH của dung dịch các axit đó tương đối đơn giản, nhưng đối với những axit có hằng số phân li gần nhau việc tính toán rất phức tạp.

Trong giáo trình này ta chỉ xét đối với những axit có hằng số phân li giữa các nấc khác nhau $\geq 10^4$ lần và hằng số K_a không nhỏ hơn 10^{-9}.

Thí dụ : Tính pH của dung dịch H_3PO_4 0,05M.

Vì H_3PO_4 có K_1 lớn hơn K_2 rất nhiều nên thực tế có thể coi nấc phân li thứ 2 so với nấc phân li thứ nhất không đáng

kể vì vậy có thể coi trong dung dịch chỉ có cân bằng phân li của nấc thứ nhất.



$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^{2-}$$

$$K_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^{2-}]}{[H_3PO_4]}$$

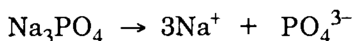
và theo phản ứng $[H^+] = [H_2PO_4^{2-}]$ và $[H_3PO_4] = 0,05 - [H^+]$

Vậy : $$K_1 = 7,6.10^{-3} = \frac{[H^+]^2}{0,05 - [H^+]}$$

Giải phương trình bậc 2 này ta sẽ tìm được pH = 1,82.

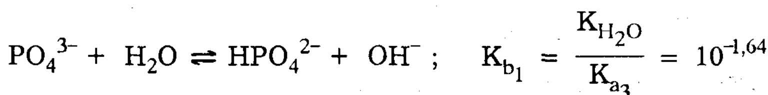
Dung dịch muối của đa axit :

a) Muối trung tính của đa axit (ví dụ Na_3PO_4 ; K_2CO_3, Na_2S v.v.). Các muối này là các đa bazơ, khi hòa tan vào nước, các anion gốc axit (PO_4^{3-}, CO_3^{2-}, S^{2-} ...) lần lượt nhận các proton của nước. Thí dụ xét dung dịch muối Na_3PO_4.

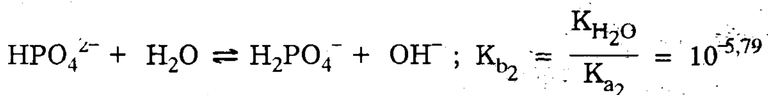


$$Na_3PO_4 \rightarrow 3Na^+ + PO_4^{3-}$$

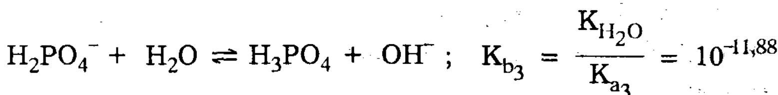
(axit có $K_a = 0$)



$$PO_4^{3-} + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + OH^- ; \quad K_{b_1} = \frac{K_{H_2O}}{K_{a_3}} = 10^{-1,64}$$



$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + OH^- ; \quad K_{b_2} = \frac{K_{H_2O}}{K_{a_2}} = 10^{-6,79}$$

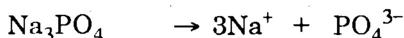


$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3PO_4 + OH^- ; \quad K_{b_3} = \frac{K_{H_2O}}{K_{a_3}} = 10^{-11,88}$$

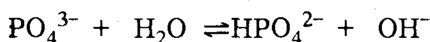
Ta thấy $K_{b_1} >> K_{b_2} >> K_{b_3}$ nên có thể coi khả năng nhận proton của nấc 2 và nấc 3 không đáng kể so với nấc 1. Do đó có thể xem pH của dung dịch này như pH của dung dịch đơn bazơ

có nồng độ $C_b = C_{Na_3PO_4}$ và có hằng số bazơ bằng K_{b_1}.

Thí dụ : Tính pH của dung dịch Na_3PO_4 0,1M



$$Na_3PO_4 \rightarrow 3Na^+ + PO_4^{3-}$$



$$PO_4^{3-} + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + OH^-$$

$$K_{b_1} = \frac{[OH^-][HPO_4^{2-}]}{[PO_4^{3-}]}$$

Ta có $[OH^-] = [HPO_4^{2-}]$ và $[PO_4^{3-}] = 0,1 - [OH^-]$

Vậy : $K_{b_1} = 10^{-1,64} = \dfrac{[OH^-]^2}{0,1 - [OH^-]}$

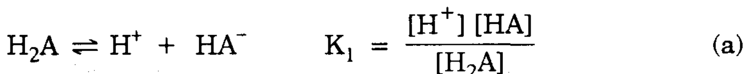
Giải phương trình bậc 2 này ta sẽ tìm được $[OH^-] = 4,61.10^{-2}$ do đó

$$[H^+] = 10^{-11,62} \rightarrow pH = 11,62.$$

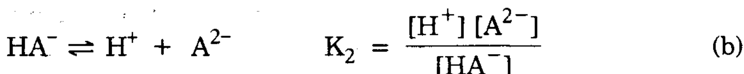
b) Tính nồng độ cân bằng của các ion và phân tử trong dung dịch đa axit

Để cho đơn giản và tổng quát, giả sử đa axit là H_2A, dung dịch có nồng độ C_a và hằng số axit từng nấc là K_1 và K_2.

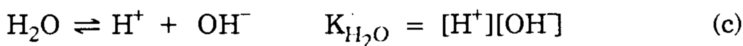
Trong dung dịch có các cân bằng sau :



$$H_2A \rightleftharpoons H^+ + HA^- \qquad K_1 = \frac{[H^+][HA]}{[H_2A]} \qquad (a)$$



$$HA^- \rightleftharpoons H^+ + A^{2-} \qquad K_2 = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]} \qquad (b)$$



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_{H_2O} = [H^+][OH^-] \qquad (c)$$

Phương trình bảo toàn nồng độ :

$$[H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] = C_a \qquad (d)$$

Từ (a) và (b) :

$$K_1K_2 = \frac{[H^+]^2[A^{2-}]}{[H_2A]} \rightarrow [H_2A] = \frac{[H^+]^2[A^{2-}]}{K_1K_2} \qquad (e)$$

Từ (b) rút ra $[HA^-] = \frac{[H^+][A^{2-}]}{K_2}$ (g)

Thay $[H_2A]$ và $[HA^-]$ tính được vào (d) ta có :

$$\frac{[H^+]^2[A^{2-}]}{K_1K_2} + \frac{[H^+][A^{2-}]}{K_2} + [A^{2-}] = C_a$$

Vậy :

$$[A^{2-}] = \frac{C_a}{\frac{[H^+]^2}{K_1K_2} + \frac{[H^+]}{K_2} + 1} = \frac{K_1K_2C_a}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} \quad \text{(h)}$$

Thay giá trị (h) vào (g) ta được :

$$[HA^-] = \frac{[H^+]K_1C_a}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} \quad \text{(i)}$$

Thay giá trị (h) vào (e) ta được

$$[H_2A] = \frac{[H^+]^2C_a}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} \quad \text{(k)}$$

Như vậy tính được pH của dung dịch đa axit ta có thể tính được nồng độ cân bằng của các ion và phân tử trong dung dịch bằng các biểu thức trên.

Từ biểu thức trên, lập luận tương tự ta cũng có thể tính được pH và nồng độ của các ion và phân tử trong dung dịch H_3PO_4 có nồng độ C_a và các hằng số axit là K_1, K_2, K_3.

$$[H_3PO_4] = \frac{C_a[H^+]^3}{[H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1K_2[H^+] + K_1K_2K_3}$$

$$[H_2PO_4^-] = \frac{K_1C_a[H^+]^2}{[H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1K_2[H^+] + K_1K_2K_3}$$

$$[HPO_4^{2-}] = \frac{K_1K_2C_a[H^+]}{[H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1K_2[H^+] + K_1K_2K_3}$$

$$[PO_4^{3-}] = \frac{K_1K_2K_3C_a}{[H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1K_2[H^+] + K_1K_2K_3}$$

c) Dung dịch muối axit

Giả sử có dung dịch nước của muối axit NaHA có nồng độ C. NaHA là muối của axit H_2A (có hằng số axit là K_1 và K_2)

Trong dung dịch có các cân bằng sau :



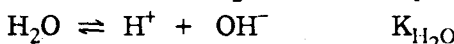
$$NaHA \rightarrow Na^+ + HA^-$$



$$HA^- \rightleftharpoons H^+ + A^{2-} \qquad K_2$$



$$HA^- + H^+ \rightleftharpoons H_2A \qquad K_1$$



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_{H_2O}$$

Phương trình bảo toàn nồng độ :

$$[H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] = C$$

Phương trình bảo toàn diện tích :

$$[Na^+] + [H^+] = [HA^-] + [OH^-] + 2[A^{2-}]$$

$$C$$

Cộng 2 phương trình trên và giản ước ta được :

$$[H^+] + [H_2A] = [OH^-] + [A^{2-}]$$

Thường $[H^+]$ không đáng kể so với $[H_2A]$ và $[OH^-]$ không đáng kể so với $[A^{2-}]$, nên ta còn :

$$[H_2A] = [A^{2-}] \qquad (a)$$

Ta có $$[H_2A] = \frac{C[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2}$$

và : $$[A^{2-}] = \frac{CK_1K_2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2}$$

Thay các giá trị này nào (a) ta có : $C[H^+]^2 = CK_1K_2$

Suy ra : $[H^+]^2 = K_1K_2$; $pH = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2)$. (2.16)

Công thức (2.16) cho thấy pH của dung dịch muối axit không phụ thuộc vào nồng độ của nó, mà chỉ phụ thuộc vào các giá trị hằng số phân li axit.

Thí dụ : Tính pH của dung dịch NaH_2PO_4, Na_2HPO_4, $NaHCO_3$.

– pH của dung dịch NaH_2PO_4 :

$$pH = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2) = \frac{1}{2}(2,12 + 7,21) = 4,67$$

– pH của dung dịch Na_2HPO_4 :

$$pH = \frac{1}{2}(pK_2 + pK_3) = \frac{1}{2}(7,21 + 12,36) = 9,79$$

– pH của dung dịch $NaHCO_3$:

$$pH = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2) = \frac{1}{2}(6,32 + 10,35) = 8,34$$

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

2.1. Dung dịch nước của các chất sau: C_5H_5N, NH_4NO_3, $Ca(OH)_2$, Na_2CO_3, NaCl, Na_2S, Na_3PO_4, KNO_3, $FeCl_3$, CH_3COONa, $AlCl_3$, HNO_2, $SO_2 + H_2O$ có tính axit hay bazơ? Giải thích.

2.2. Tính $[H^+]$, $[OH^-]$, pH của các dung dịch sau:

a) 5ml HCl 2.10^{-4}M + 5ml NaOH 5.10^{-4}M.

b) CH_3COOH 2.10^{-2}M ($pK_a = 4,75$).

c) 5ml CH_3COOH 2.10^{-2}M + 5ml NaOH 2.10^{-2}M.

d) HCl 0,01M + HCOOH 10^{-2}M (pK_{HCOOH} = 3,75).

e) NH_4Cl 1M + CH_3COOH 10^{-2}M.

g) NH_3 10^{-1}M (pK_b = 4,75).

h) NH_3 0,1M + NH_4Cl 0,08M.

i) NH_3 0,1M + NH_4Cl 0,08M + HCl 0,001M.

k) NH_3 0.1M + NH_4Cl 0,08M + NaOH 0,001M.

l) NaOH 0,001M + NH_3 1M.

2.3. Tính $[H^+]$, $[OH^-]$, pH của các dung dịch sau:

a) H_2S 0,1M (pK_1 = 6,99; pK_2 = 12,60).

b) H_3PO_4 0,1M + NaOH 0,1M (H_3PO_4 có pK_1 = 2,15; pK_2 = 7,21; pK_3 = 12).

c) CO_2 0,01M + NaOH 0,02M (H_2CO_3 có $K_1 = 5.10^{-7}$; $K_2 = 8.10^{-11}$).

2.4. Tính pH của các dung dịch CH_3COOH (pK_a = 4,75) có các nồng độ sau:

a) 10^{-1}M; b) 10^{-2}M; c) 10^{-3}M.

2.5. Tính pH của các dung dịch NH_3 (pK_b = 4,75) có các nồng độ sau:

a) 10^{-1}M; b) 10^{-2}M; c) 10^{-3}M.

2.6. Dung dịch axit axêtic có pH = 3,5. Tính nồng độ ban đầu của axit axêtic, cho biết CH_3COOH có pK_a = 4,75.

2.7. Tính pH của các dung dịch đệm sau:

a) CH_3COOH 0,10M + CH_3COONa 0,10M

b) CH_3COOH 0,01M + CH_3COONa 0,05M

c) CH_3COOH 0,05M + CH_3COONa 0,01M.

2.8. Tính pH của các dung dịch sau:

a) CH_3COOH $2,5.10^{-2}$M + CH_3COONa $7,5.10^{-2}$M

b) Dung dịch a) sau khi thêm 10^{-2}mol HCl vào 1 lít dung dịch đó.

c) Dung dịch a) sau khi thêm 10^{-2}mol NaOH vào 1 lít dung dịch đó.

2.9. Tính pH của các dung dịch đệm sau:

a) NH_3 0,1M + NH_4Cl 0,1M

b) NH_3 10^{-2}M + NH_4Cl 2.10^{-2}M

c) NH_3 2.10^{-2}M + NH_4Cl 10^{-2}M.

2.10. Tính $[H^+]$, $[OH^-]$, pH của dung dịch HCl 10^{-3}M.

2.11. Tính $[H^+]$, $[OH^-]$, pH của dung dịch NaOH 0,1M.

2.12. Tính độ điện li của dung dịch axit HA 10^{-2}M (pK_{HA} = 3,75).

2.13. Tính độ điện li của dung dịch NH_3 0,1M ($pK_{a\ NH_4^+}$ = 9,25).

2.14. Tính $[H^+]$, $[OH^-]$, pH và nồng độ của ion S^{2-} trong dung dịch bão hòa H_2S (có C_{H_2S}=0,1M). Biết H_2S có pK_{a_1} = 7,02; pK_{a_2} = 13,9.

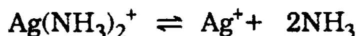
2.15. Tính pH của dung dịch $NaHCO_3$ 1M (H_2CO_3 có pK_1 = 6,25; pK_2 = 10,33).

Chương III

PHẢN ỨNG TẠO PHỨC

Thông thường các phức chất được tạo thành từ các ion kim loại kết hợp với các ion hoặc phân tử khác. Chúng có khả năng tồn tại trong dung dịch, đồng thời có khả năng phân li thành các cấu tử tạo thành phức.

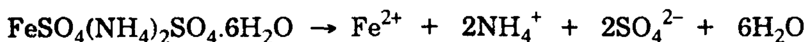
Thí dụ : ion phức $[Ag(NH_3)_2]^+$ được tạo thành bởi cation Ag^+ và các phân tử NH_3. Trong dung dịch có cân bằng phân li như sau :



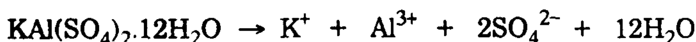
$$Ag(NH_3)_2^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3$$

Cần phân biệt những hợp chất có thành phần phức tạp với phức chất. Chẳng hạn.

- Các chất như $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6(H_2O)$; $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ... có thành phần phức tạp, nhưng không phải là phức chất vì trong dung dịch nước chúng không tồn tại mà phân li hoàn toàn.



$$FeSO_4(NH_4)_2SO_4.6H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2NH_4^+ + 2SO_4^{2-} + 6H_2O$$



$$KAl(SO_4)_2.12H_2O \rightarrow K^+ + Al^{3+} + 2SO_4^{2-} + 12H_2O$$

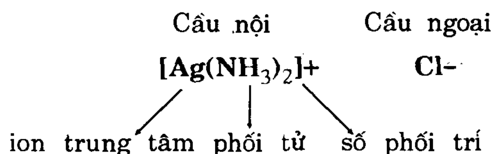
những hợp chất này gọi là muối kép.

- Những ion SO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, NO_3^-, PO_4^{3-}, ClO_4^-, MnO_4^- ... có thành phần phức tạp, song trong dung dịch chúng lại không phân li được nên chúng được coi là những ion đơn giản chứ không phải là những ion phức.

Về thành phần cấu tạo, một phân tử phức chất gồm 2 phần :

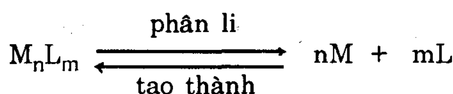
Cầu nội và cầu ngoại. Cấu nội là ion phức, gồm có ion trung tâm và phối tử, số phối tử có trong cầu nội gọi là số phối trí của phức chất.

Thí dụ :



3.1. Hằng số bền và hằng số không bền của phức chất

Trong dung dịch, phức chất có cân bằng thuận nghịch : phấn li và tạo thành phức chất.



Hằng số cân bằng đối với quá trình phân li phức thì gọi là hằng số không bền (K) của phức ; trong cân bằng trên thì

$$K = \frac{[M]^n [L]^m}{[M_nL_m]} \quad (3.1)$$

Hằng số cân bằng đối với quá trình tạo thành phức chất thì gọi là hằng số bền (β) của phức, trong cân bằng trên thì

$$\beta = \frac{[M_nL_m]}{[M]^n [L]^m} \quad (3.2)$$

So sánh (3.1) và (3.2) ta thấy hằng số bền (β) là nghịch đảo của hằng số không bền (K) và ngược lại :

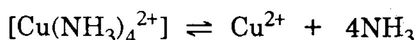
$$\beta = \frac{1}{K} \quad (3.3)$$

Thí dụ, trong cân bằng sau :



$$[Cd(NH_3)_4{}^{2+}] \rightleftharpoons Cd^{2+} + 4NH_3$$

$$\beta = \frac{[Cd(NH_3)_4^{2+}]}{[Cd^{2+}][NH_3]^4} \quad \text{còn} \quad K = \frac{[Cd^{2+}][NH_3]^4}{[Cd(NH_3)_4^{2+}]} = 2{,}5.10^{-7}$$



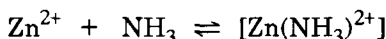
$$[Cu(NH_3)_4{}^{2+}] \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4NH_3$$

$$\beta = \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[Cu^{2+}][NH_3]^4} \quad \text{còn} \quad K = \frac{[Cu^{2+}][NH_3]^4}{[Cu(NH_3)_4^{2+}]} = 4{,}6.10^{-14}$$

Hằng số không bền càng nhỏ thì hằng số bền càng lớn tức là phức càng bền hay phức phân li càng ít. Trong hai phức trên thì phức $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ bền hơn phức $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$.

Cũng giống như các đa axit, đa bazơ, đối với phức có nhiều phối tử thì quá trình hình thành hay phân li của phức cũng xảy ra từng nấc.

Thí dụ, phức $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ xảy ra 4 cân bằng sau :



$$Zn^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Zn(NH_3)^{2+}]$$

$$\beta_1 = \frac{[Zn(NH_3)^{2+}]}{[Zn^{2+}][NH_3]} = 10^{2,18}$$



$$[Zn(NH_3)^{2+}] + NH_3 \rightleftharpoons [Zn(NH_3)_2{}^{2+}]$$

$$\beta_2 = \frac{[Zn(NH_3)_2^{2+}]}{[Zn(NH_3)^{2+}][NH_3]} = 10^{1,25}$$



$$[Zn(NH_3)_2{}^{2+}] + NH_3 \rightleftharpoons [Zn(NH_3)_3{}^{2+}]$$

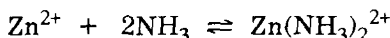
$$\beta_3 = \frac{[Zn(NH_3)_3^{2+}]}{[Zn(NH_3)_2^{2+}][NH_3]} = 10^{2,31}$$



$$[Zn(NH_3)_3{}^{2+}] + NH_3 \rightleftharpoons [Zn(NH_3)_4{}^{2+}]$$

$$\beta_4 = \frac{[Zn(NH_3)_4^{2+}]}{[Zn(NH_3)_3^{2+}][NH_3]} = 10^{1,96}$$

Để tiện cho việc tính toán, thường còn dùng hằng số bền tổng cộng của nhiều cân bằng trên. Thí dụ, cộng hai cân bằng đầu trong 4 cân bằng trên ta được cân bằng :



$$Zn^{2+} + 2NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)_2^{2+}$$

Hằng số cân bằng bền sẽ là :

$$\beta_{1,2} = \frac{[Zn(NH_3)_2^{2+}]}{[Zn^{2+}][NH_3]^2} = \beta_1\beta_2 = 10^{3,43}$$

Tương tự ta có :

$$\beta_{1,4} = \beta_1\beta_2\beta_3\beta_4 = \frac{[Zn(NH_3)_4^{2+}]}{[Zn^{2+}][NH_3]^4} = 10^{7,7}$$

3.2. Tính nồng độ cân bằng của các cấu tử trong các dung dịch phức chất

Để tính nồng độ cân bằng của các cấu tử trong dung dịch phức chất ta dựa vào các giá trị hằng số bền (hoặc không bền) của phức và nồng độ ban đầu của ion trung tâm và phối tử.

Ta xét mấy thí dụ sau :

Thí dụ 1 : Tính nồng độ cân bằng của các cấu tử trong dung dịch phức $[Ag(CN)_2]^-$ có nồng độ 0,1 mol/l. Cho biết hằng số bền tổng cộng của phức là 10^{21}.

Trong dung dịch có cân bằng tổng cộng sau :



	$Ag(CN)_2^- \rightleftharpoons$	Ag^+	$+ 2CN^-$
Nồng độ ban đầu (C) :	0,1	–	–
Nồng độ cân bằng ([ ]):	0,1-x	x	2x

Ta có : $\beta_{1,2} = \dfrac{[Ag(CN)_2^-]}{[Ag^+][CN^-]^2} = \dfrac{0,1 - x}{x(2x)^2} = 10^{21}$

Để giải bài toán được đơn giản, ta thấy phức có hằng số bền lớn nên phân li rất ít vì vậy có thể giả thiết số ion phân li không đáng kể tức là 0,1 >> x do đó $0,1 - x \approx 0,1$.

Vậy ta có : $$\frac{0,1}{x(2x)^2} = 10^{21}$$

$$4x^3 = 10^{-22}$$

Giải ra ta được

$$x = [Ag^+] = \sqrt[3]{\frac{10^{-22}}{4}} = 3.10^{-8}$$

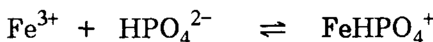
Rõ ràng giả thiết của ta hoàn toàn đúng, kết quả tính toán trên chấp nhận được, vậy :

$$[Ag^+] = 3.10^{-8}\ mol/l\ ;\ [CN^-] = 6.10^{-8}\ mol/l$$

$$[Ag(CN)_2^-] = 0,1 - 3.10^{-8} = 0,1\ mol/l$$

Thí dụ 2. Tính nồng độ ban đầu của dinatri hidrophotphat (Na_2HPO_4) trong dung dịch có ion Fe^{3+} để giảm nồng độ ion Fe^{3+} trong dung dịch từ 0,1 mol/l xuống còn 10^{-6} mol/l. Cho $K_{FeHPO_4^+} = 4,4.10^{-10}$.

Khi thêm Na_2HPO_4 vào dung dịch Fe^{3+} thì sẽ có phản ứng tạo phức sau :



$$Fe^{3+} + HPO_4^{2-} \rightleftharpoons FeHPO_4^+$$

C : 0,1   x

[] : 10^{-6} $x-(0,1-10^{-6})$ $0,1 - 10^{-6}$

Trong đó x là nồng độ ban đầu của Na_2HPO_4 phải tìm.

Ta có :

$$K = \frac{[Fe^{3+}][HPO_4^{2-}]}{[FeHPO_4^+]} = \frac{10^{-6}[x - (10^{-1} - 10^{-6})]}{10^{-1} - 10^{-6}} = 4,4.10^{-10}$$

Vì : $10^{-1} >> 10^{-6}$ nên $10^{-1} - 10^{-6} \simeq 10^{-1}$

Ta có : $4{,}4.10^{-10} = \dfrac{10^{-6}(x - 10^{-1})}{10^{-1}}$

Giải phương trình này ta tính được :

$$x = C_{Na_2HPO_4} = 0{,}1 + 4{,}4.10^{-5} \approx 0{,}1M$$

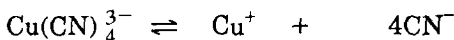
Thí dụ 3. Tính nồng độ cân bằng của ion Cu^{2+} và Cd^{2+} trong dung dịch hỗn hợp gồm $K_3[Cu(CN)_4]$ 0,05M và $K_2[Cd(CN)_4]$ 0,05M và KCN 0,1M, cho $K_{Cu(CN)_4^{3-}} = 5.10^{-28}$; $K_{Cd(CN)_4^{2-}} = 1{,}4.10^{-17}$.

Gọi nồng độ cân bằng của các ion Cu^{+} và Cd^{2+} trong dung dịch lần lượt là x và y.

Trong dung dịch có các cân bằng sau :

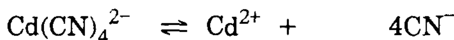


$$KCN \rightarrow K^{+} + CN^{-}$$



$$Cu(CN)_4^{3-} \rightleftharpoons Cu^{+} + 4CN^{-}$$

C :	0,05	-	0,1
[] :	0,05 - x	x	(0,1 + 4x + 4y)



$$Cd(CN)_4^{2-} \rightleftharpoons Cd^{2+} + 4CN^{-}$$

C :	0,05	-	0,1
[] :	0,05 - y	y	(0,1 + 4x + 4y)

Ta có :

$$K_{Cu(CN)_4^{3-}} = \frac{[Cu^{+}][CN^{-}]^4}{[Cu(CN)_4^{3-}]} = \frac{x(0{,}1 + 4x + 4y)^4}{0{,}05 - x} = 5.10^{-28}$$

$$K_{Cd(CN)_4^{2-}} = \frac{[Cd^{2+}][CN^{-}]^4}{[Cd(CN)_4^{2-}]} \rightarrow \frac{y(0{,}1 + 4x + 4y)^4}{0{,}05 - y} = 1{,}4.10^{-17}$$

Vì các phức $Cu(CN)_4^{3-}$ và $Cd(CN)_4^{2-}$ khá bền nên ta có thể giả thiết chúng phân li không đáng kể tức là 0,05 >> x và 0,05 >> y và ta cũng có 0,1 >> 4x + 4y, nên ta đơn giản được như sau :

$$\frac{x(0,1)^4}{0,05} = 5.10^{-28} \rightarrow \frac{10^{-4}x}{5.10^{-2}} = 5.10^{-28}$$

$$x = 2,5 \,.\, 10^{-25}$$

và $$\frac{y(0,1)^4}{0,05} = 1,4.10^{-17} \rightarrow \frac{10^{-4}y}{5\,.\,10^{-2}} = 1,4.10^{-17}$$

$$y = 7 \,.\, 10^{-15}$$

Kết quả tính toán được cho thấy giả thiết của ta hoàn toàn đúng vậy :

$$[Cu^+] = x = 2,5 \,.\, 10^{-25} \text{ mol/l}$$

$$[Cd^{2+}] = y = 7 \,.\, 10^{-15} \text{ mol/l}$$

Các bài toán nêu ra ở các thí dụ trên được giải một cách tương đối đơn giản, nhưng trong thực tế các bài toán về phức chất thường phức tạp hơn nhiều nếu kể đến tất cả những quá trình phụ xảy ra trong dung dịch như sự phân li từng nấc của phức, phản ứng thủy phân và các phản ứng phụ khác...

3.3. Các yếu tố ảnh hưởng tới sự phân li (độ bền) của phức chất

Nói chung tất cả những yếu tố nào trong dung dịch làm thay đổi nồng độ của ion trung tâm và phối tử (như pH của dung dịch, sự có mặt của các chất tạo phức phụ v.v.) đều có ảnh hưởng tới độ bền của phức.

Để phản ánh được ảnh hưởng của các yếu tố phụ tới cân bằng tạo phức, người ta sử dụng hằng số bền biểu kiến (hằng số bền điều kiện) của phức. Ta lấy thí dụ sau :

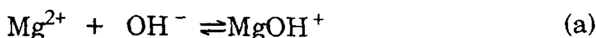
Tính nồng độ cân bằng ở pH = 11 của các cấu tử trong dung dịch chứa Mg^{2+} 10^{-2} mol/l và EDTA 2.10^{-2} mol/l.

Cho biết : $\beta_{MgY^{2-}} = 10^{8,7}$; $\beta_{MgOH^+} = 10^{2,58}$ và H_4Y có $pK_1 = 2,0$; $pK_2 = 2,67$; $pK_3 = 6,27$ và $pK_4 = 10,95$.

Cân bằng tạo phức : $Mg^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MgY^{2-}$

Ngoài phản ứng tạo phức, trong dung dịch còn xảy ra các phản ứng phụ sau :

* Phản ứng giữa ion Mg^{2+} với ion OH^-

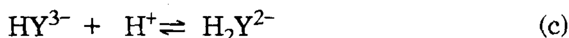


$$Mg^{2+} + OH^- \rightleftharpoons MgOH^+ \qquad (a)$$

* Phản ứng giữa ion Y^{4-} với ion H^+



$$Y^{4-} + H^+ \rightleftharpoons HY^{3-} \qquad (b)$$



$$HY^{3-} + H^+ \rightleftharpoons H_2Y^{2-} \qquad (c)$$



$$H_2Y^{2-} + H^+ \rightleftharpoons H_3Y^- \qquad (d)$$



$$H_2Y^- + H^+ \rightleftharpoons H_4Y \qquad (e)$$

* Phản ứng phân li của $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

Trong điều kiện này ion Mg^{2+} do phức MgY^{2-} phân li ra một phần tạo thành ion $MgOH^+$ và 1 phần nằm ở dạng Mg^{2+}. Nếu ta gọi ion Mg^{2+} do phức phân li ra là $[Mg^{2+}]'$ thì :

$$[Mg^{2+}]' = [Mg^{2+}] + [MgOH^+]$$

Tương tự như vậy Y^{4-} do phức phân li ra là $[Y^{4-}]'$ một phần nằm ở dạng Y^{4-} còn 1 phần nằm trong các ion và phân tử sau HY^{3-} H_2Y^{2-}, H_3Y^- và H_4Y nên :

$$[Y^{4-}]' = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^-] + [H_4Y]$$

Khi đó hằng số bền điều kiện của phức MgY^{2-} sẽ là :

$$\beta'_{MgY^{2-}} = \frac{[MgY^{2-}]}{[Mg^{2+}]'\,[Y^{4-}]'}$$

* Tính $[Mg^{2+}]'$

Dựa vào cân bằng (a) ta có :

$$\beta_{MgOH^+} = \frac{[MgOH^+]}{[Mg^{2+}]\,[OH^-]}$$

và $$[MgOH^+] = \beta_{MgOH^+} \cdot [Mg^{2+}][OH^-]$$

Trong dung dịch pH = 11

$$\rightarrow [H^+] = 10^{-11} \rightarrow [OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-11}} = 10^{-3}$$

$$[Mg^{2+}]' = [Mg^{2+}] + [MgOH^+]$$

$$= [Mg^{2+}] + \beta_{MgOH^+} [Mg^{2+}].10^{-3}$$

$$= [Mg^{2+}] \times \underbrace{(1 + \beta_{MgOH^+} . 10^{-3})}_{\alpha^{-1}_{Mg}}$$

$$= [Mg^{2+}] \quad \alpha^{-1}_{Mg}$$

Thay số $\beta_{MgOH^+} = 10^{2,58}$ vào tính được $\alpha^{-1}_{Mg} = 1,38$.

nên $[Mg^{2+}]' = 1,38[Mg^{2+}]$

* Tính $[Y^{4-}]'$

Dựa vào cân bằng (b) :

$$K_4 = \frac{[H^+][Y^{4-}]}{[HY^{3-}]} \rightarrow [HY^{3-}] = \frac{1}{K_4} [Y^{4-}][H^+]$$

Từ cân bằng (c) :

$$K_3 = \frac{[H^+][HY^{3-}]}{[H_2Y^{2-}]} \rightarrow [H_2Y^{2-}] = \frac{1}{K_3} [HY^{3-}][H^+]$$

$$= \frac{1}{K_3K_4} [Y^{4-}][H^+]^2$$

Từ cân bằng (d) :

$$K_2 = \frac{[H^+][H_2Y^{2-}]}{[H_3Y^-]} \rightarrow [H_3Y^-] = \frac{1}{K_2} [H_2Y^{2-}][H^+]$$

$$= \frac{1}{K_2K_3K_4} [Y^{4-}][H^+]^3$$

Từ cân bằng (e) :

$$K_1 = \frac{[H^+][H_3Y^-]}{[H_4Y]} \rightarrow [H_4Y] = \frac{1}{K_1}[H_3Y^-][H^+]$$

$$= \frac{1}{K_1K_2K_3K_4}[Y^{4-}][H^+]^4$$

$$[Y^{4-}]' = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^-] + [H_4Y]$$

$$= [Y^{4-}] + \frac{1}{K_4}[Y^{4-}][H^+] + \frac{1}{K_3K_4}[Y^{4-}][H^+]^2 +$$

$$\frac{1}{K_2K_3K_4}[Y^{4-}][H^+]^3 + \frac{1}{K_1K_2K_3K_4}[Y^{4-}][H^+]^4.$$

Biến đổi đi ta được

$$[Y^{4-}]' = [Y^{4-}]\underbrace{\left(1 + \frac{[H^+]}{K_4} + \frac{[H^+]^2}{K_3K_4} + \frac{[H^+]^3}{K_2K_3K_4} + \frac{[H^+]^4}{K_1K_2K_3K_4}\right)}_{\alpha^{-1}_Y}$$

Thay các giá trị $[H^+] = 10^{-11}$ và các giá trị K_1, K_2, K_3, K_4, vào ta tính được $\alpha_Y^{-1} = 1,89$.

$$[Y^{4-}]' = 1,89\ [Y^{4-}]$$

$$\beta'_{MgY^{2-}} = \frac{[MgY^{2-}]}{[Mg^{2+}]'\,[Y^{4-}]'} = \frac{[MgY^{2-}]\,.\,\alpha_{Mg}\,.\,\alpha_Y}{[Mg^{2+}]\,[Y^{4-}]} = \beta_{MgY}.\alpha_{Mg}.\alpha_Y$$

$$\beta' = 10^{8,7}\,.\,\frac{1}{1,38\,.\,1,89} = 10^{8,28}$$

Phương trình bảo toàn nồng độ đối với Mg^{2+}

$$[Mg^{2+}]' + [MgY^{2-}] = 10^{-2} \rightarrow [MgY^{2-}] = 10^{-2} - [Mg^{2+}]'$$

Phương trình bảo toàn nồng độ đối với Y^{4-}

$$[Y^{4-}]' + [MgY^{2-}] = 2.10^{-2} \rightarrow [Y^{4-}]' = 10^{-2} + [Mg^{2+}]'$$

$$\beta' = \frac{[MgY^{2-}]}{[Mg^{2+}]'\,[Y^{4-}]'} = \frac{10^{-2} - [Mg^{2+}]'}{[Mg^{2+}]'\,[10^{-2} + [Mg^{2+}]'} = 10^{8,28}$$

Giả sử $10^{-2} >> [Mg^{2+}]'$ thì : $10^{8,28} = \frac{10^{-2}}{[Mg^{2+}]' . 10^{-2}}$

suy ra $[Mg^{2+}]' = 10^{-8,28}$.

Giả thiết của ta hoàn toàn đúng.

vậy : $[Mg^{2+}]' = 10^{-8,28} = 1,38\ [Mg^{2+}]$

$$[Mg^{2+}] = \frac{10^{-8,28}}{1,38} = 10^{-8,42}\ mol/l$$

$$[MgY^{2-}] = 10^{-2}\ mol/l$$

$$[Y^{4-}]' = 10^{-2} + [Mg^{2+}] \simeq 10^{-2}$$

$$[Y^{4-}]' = 1,89\ [Y^{4-}]$$

$$[Y^{4-}] = \frac{10^{-2}}{1,89} = 5,2.10^{-3}\ mol/l$$

3.4. Ứng dụng của phức chất trong hóa phân tích

Phức chất được ứng dụng rộng rãi trong phân tích định tính cũng như định lượng.

– Trong phân tích thường dựa vào những tính chất và những phản ứng đặc trưng để nhận biết và định lượng nhiều chất. Nhiều ion chỉ ở dạng phức mới có những tính chất hoặc phản ứng đặc trưng.

Thí dụ, ion Cu^{2+} tạo phức với NH_3 thành ion phức $Cu(NH_3)_4^{2+}$ màu xanh ; ion Fe^{3+} phản ứng với ion thioxianat SCN^- trong môi trường axit tạo thành phức $Fe(SCN)^{2+}$, $Fe(SCN)_2^+$, $Fe(SCN)_3$ màu đỏ máu ; ion Ni^{2+} tạo phức với dimetylglioxim khi có mặt chất oxi hóa thành phức màu hồng ..., vậy có thể dùng NH_3, SCN^-, dimetylglioxim ... để nhận ra và định lượng các ion Cu^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+} trong phân tích định tính và trong phân tích định lượng bằng phương pháp trắc quang.

Đôi khi cũng có thể nhận ra một ion bằng phản ứng phân hủy một phức có màu. Chẳng hạn để nhận biết hay định lượng ion F^- người ta dùng phản ứng phân hủy phức có màu đỏ $Fe(SCN)_3$

$$Fe(SCN)_3 + 6F^- \rightleftharpoons FeF_6^{3-} + 3SCN^-$$

màu đỏ không màu

hoặc có thể dùng phản ứng :

$$Cu(NH_3)_4^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Cu(CN)_4^{2-} + 4NH_3$$

màu xanh không màu

để nhận ra hay định lượng ion CN^- bằng phương pháp trắc quang.

Nhiều phức chất được dùng làm thuốc thử để nhận biết một số ion chẳng hạn phức $K_4[Fe(CN)_6]$ được dùng làm thuốc thử để nhận ra ion Fe^{3+} và ion Cu^{2+} do phản ứng :

$$4Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_4]^{4-} \rightleftharpoons Fe_4[Fe(CN)_4]_3\downarrow$$

màu xanh

$$2Cu^{2+} + [Fe(CN)_4]^{4-} \rightleftharpoons Cu_2[Fe(CN)_4]\downarrow$$

màu đỏ nâu

Phản ứng tạo phức cũng được dùng để che các ion gây cản trở cho phản ứng phân tích. Thí dụ, để nhận biết ion Co^{2+} bằng SCN^- nếu có mặt Fe^{3+} thì sẽ bị cản trở bởi vì SCN^- tạo với Fe^{3+} thành phức màu đỏ máu át hẳn màu xanh của phức Co^{2+} với SCN^-, khi đó ta dùng F^- để che Fe^{3+} trước khi thêm SCN^-, như vậy Fe^{3+} tạo phức với F^- tạo thành phức bền không màu FeF_6^{3-}. Tìm Cd^{2+} bằng H_2S khi có mặt Cu^{2+} ta phải dùng CN^- để che Cu^{2+}.

Phản ứng tạo phức được sử dụng rất nhiều trong định lượng.

Điều này sẽ xét kỹ trong phần định lượng và các phương pháp phân tích công cụ như trắc quang, điện hóa, sắc ký... trình bày ở phần II và III của giáo trình.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

3.1. Viết các cân bằng xảy ra trong dung dịch khi hoà tan $K_4[Fe(CN_6)]$ trong nước.

3.2. Viết các cân bằng tạo phức khi thêm dần dung dịch NH_3 vào dung dịch:

a) $AgNO_3$; cho biết Ag^+ tạo phức với NH_3 có số phối trí là 2.

b) $Ni(ClO_4)_2$; cho biết Ni^{2+} tạo phức với NH_3 có số phối trí cực đại là 6.

3.3. Viết biểu thức các hằng số không bền từng nấc và tổng cộng của phức giữa Bi^{3+} và I^-, biết rằng Bi^{3+} tạo phức với I^- có số phối trí cực đại là 4.

3.4. Ion Fe^{3+} tạo phức với ion CN^- có số phối trí cực đại là 6. Hãy viết các cân bằng tạo phức khi thêm dần dung dịch KCN vào dung dịch Fe^{3+}. Viết các biểu thức biểu diễn hằng số bền từng nấc và tổng cộng của các phức đó.

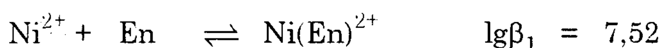
3.5. Hằng số bền tổng cộng của phức tạo bởi ion Hg^{2+} với Br^- lần lượt là $\beta_{1,1} = 10^{9,05}$; $\beta_{1,2} = 10^{17,33}$; $\beta_{1,3} = 10^{19,74}$ và $\beta_{1,4} = 10^{21,0}$. Tính hằng số bền và hằng số không bền từng nấc của các phức đó.

3.6. Hằng số bền từng nấc của phức tạo bởi các ion Ag^+ và I^- lần lượt là $\beta_1 = 10^{6,55}$; $\beta_2 = 10^{5,16}$; $\beta_3 = 10^{1,94}$ và $\beta_4 = 10^{0,58}$. Hãy tính các hằng số bền tổng cộng của các phức đó.

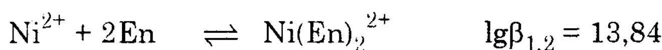
3.7. Trộn 1ml dung dịch $Fe(ClO_4)_3$ + $HClO_4$ với 1ml dung dịch KSCN thì thấy dung dịch có màu đỏ xuất hiện. Hãy giải

thích hiện tượng. Biết nồng độ ban đầu của các chất trong hỗn hợp sau khi trộn: $C_{Fe^{3+}} = 10^{-3}M$; $C_{H^+} = 1M$; $C_{SCN^-} = 0{,}1M$. Mầu đỏ xuất hiện khi nồng độ phức thioxiano sắt (III) vượt quá $7.10^{-6}M$.

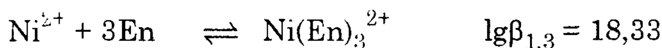
3.8. Ion Ni^{2+} tạo phức với etylenđiamin ($NH_2–CH_2–CH_2–NH_2$, viết tắt En.) theo các sơ đồ sau:



$$Ni^{2+} + En \rightleftharpoons Ni(En)^{2+} \qquad lg\beta_1 = 7{,}52$$



$$Ni^{2+} + 2En \rightleftharpoons Ni(En)_2^{2+} \qquad lg\beta_{1,2} = 13{,}84$$



$$Ni^{2+} + 3En \rightleftharpoons Ni(En)_3^{2+} \qquad lg\beta_{1,3} = 18{,}33$$

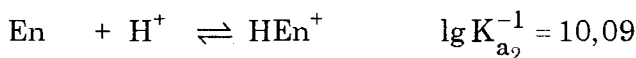
a) Tính hằng số phân li từng nấc của phức chất.

b) Trộn 1mol En với 10^{-3}mol Ni^{2+} và pha loãng thành 1 lít bằng bazơ loãng. Tính nồng độ của các phức chất trong dung dịch (khi tính bỏ qua các quá trình phụ).

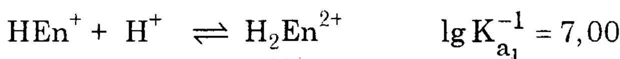
c) Giả sử ở đây chỉ tạo thành một phức duy nhất $(Ni(En)_3{}^{2+}$ và pH = 9. Hãy tính hằng số bền điều kiện của phức $(Ni(En)_3{}^{2+}$.



Cho biết: $Ni^{2+} + H_2O \rightleftharpoons NiOH^+ + H^+ \qquad lg\beta = -8{,}94$



$$En + H^+ \rightleftharpoons HEn^+ \qquad lg K_{a_2}^{-1} = 10{,}09$$



$$HEn^+ + H^+ \rightleftharpoons H_2En^{2+} \qquad lg K_{a_1}^{-1} = 7{,}00$$

3.9. Tính nồng độ cân bằng của các ion và phân tử trong dung dịch $AgNO_3$ $10^{-3}M$ và NH_3 $10^{-1}M$. Phức của Ag^+ với NH_3 có các hằng số bền là $\beta_1 = 10^{3,32}$; $\beta_2 = 10^{3,92}$.

3.10. Tính hằng số bền điều kiện của phức MgY^{2-} ($\beta'_{MgY^{2-}}$) trong dung dịch có các pH sau:

a) 4,0; b) 8,0; c) 10,0.

Cho biết :

logarit hằng số bền của phức MgY^{2-} là $\lg\beta_{MgY^{2-}} = 8,9$;

logarit hằng số bền của phức $MgOH^{+}$ là $\lg\beta_{MgOH^{+}} = 2,58$;

H_4Y có $pK_1 = 2$; $pK_2 = 2,67$; $pK_3 = 6,16$; $pK_4 = 10,26$.

3.11. Tính hằng số điều kiện của phức FeY^- (β'_{FeY^-}) trong dung dịch có pH =1 và pH = 3. Tại các pH đó Fe^{3+} thực tế chỉ ở dạng Fe^{3+}. Phức FeY^- có $\beta_{FeY^-} = 10^{25,1}$, H_4Y có pK_1, pK_2, pK_3, pK_4 như bài 3.10.

3.12. Tính hằng số bền điều kiện của phức $Ni(CN)_4^{2-}$



$$Ni^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_4^{2-} \quad \lg\beta_{1,4} = 22,0$$

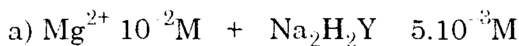
trong điều kiện pH của dung dịch được thiết lập bằng hệ đệm $NH_3 + NH_4Cl$ với pH = 9 và $[NH_3]$ = 1M. Phức của Ni^{2+} với NH_3 có $\lg\beta_1 = 2,72$; $\lg\beta_{1,2} = 4,89$; $\lg\beta_{1,3} = 6,55$; $\lg\beta_{1,4} = 7,67$; $\lg\beta_{1,5} = 8,34$ và $\lg\beta_{1,6} = 8,31$.

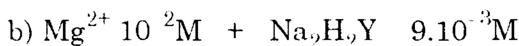
Tính nồng độ cân bằng của các ion trong dung dịch nếu $C_{Ni^{2+}} = 10^{-3}M$ và $C_{CN^-} = 0,1M$.

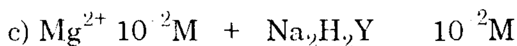
3.13. Cần thêm NH_3 vào dung dịch $AgNO_3$ 10^{-2}M đến nồng độ cân bằng nào để nồng độ cân bằng của ion Ag^+ trong dung dịch bằng 10^{-8}M. Phức của Ag^+ và NH_3 có logarit các hằng số bền tổng cộng lần lượt là 3,32 và 7,24.

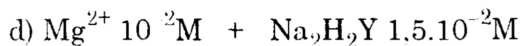
3.14. Tính nồng độ cân bằng của các ion Al^{3+} và AlY^- trong dung dịch hỗn hợp Al^{3+} 10^{-3}M + Na_2H_2Y 10^{-2}M có pH bằng: a) 1,0; b) 3,0 và c) 5,0. Cho $\beta_{AlY^-} = 10^{16,13}$, H_4Y có pK_1, pK_2, pK_3, pK_4 như bài 3.10.

3.15. Tính nồng độ cân bằng của ion Mg^{2+} trong các dung dịch hỗn hợp sau pH =10, $\beta_{MgY^{2-}} = 10^{8,7}$, H_4Y có pK_1, pK_2, pK_3, pK_4 như bài 3.10.


a) Mg^{2+} 10^{-2}M + Na_2H_2Y 5.10^{-3}M


b) Mg^{2+} 10^{-2}M + Na_2H_2Y 9.10^{-3}M


c) Mg^{2+} 10^{-2}M + Na_2H_2Y 10^{-2}M


d) Mg^{2+} 10^{-2}M + Na_2H_2Y $1,5.10^{-2}$M

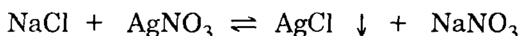
Chương IV

PHẢN ỨNG KẾT TỦA

Phản ứng kết tủa là phản ứng hóa học xảy ra khi một trong các sản phẩm tạo thành là chất rắn ít tan. Chất rắn ít tan được gọi là chất kết tủa.

4.1. Điều kiện tạo thành kết tủa - tích số tan (T)

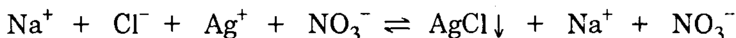
Khi thêm dung dịch natri clorua (NaCl) vào dung dịch bạc nitrat ($AgNO_3$) thì phản ứng xảy ra tạo thành chất ít tan AgCl.



$$NaCl + AgNO_3 \rightleftharpoons AgCl\downarrow + NaNO_3$$

(Để biểu diễn AgCl là chất kết tủa, ta đặt mũi tên chỉ xuống cạnh công thức).

Phản ứng viết dưới dạng ion.



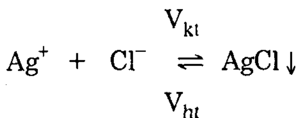
$$Na^+ + Cl^- + Ag^+ + NO_3^- \rightleftharpoons AgCl\downarrow + Na^+ + NO_3^-$$

Các ion Na^+ và NO_3^- không tham gia phản ứng nên còn lại trong dung dịch. Phản ứng có thể viết gọn như sau :



$$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl\downarrow$$

Kết tủa AgCl ngừng tạo thành khi phản ứng đạt trạng thái cân bằng



$$Ag^+ + Cl^- \underset{V_{ht}}{\overset{V_{kt}}{\rightleftharpoons}} AgCl\downarrow$$

Nghĩa là khi tốc độ phản ứng tạo kết tủa bằng tốc độ phản ứng hòa tan kết tủa.

Tốc độ phản ứng kết tủa (V_{kt}) tỉ lệ với hoạt độ của các ion

tạo kết tủa và diện tích (S) của kết tủa tiếp xúc với dung dịch.

$$V_{kt} = K_1.S.a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-}$$

Tốc độ phản ứng hòa tan kết tủa (V_{ht}) tỉ lệ với bề mặt (S) của kết tủa tiếp xúc với dung dịch.

$$V_{ht} = K_2 \cdot S$$

Khi phản ứng đạt trạng thái cân bằng thì :

$$V_{kt} = V_{ht}$$

tức là : $K_1 \cdot S \cdot a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} + a_{Cl^-} = K_2 \cdot S$

Từ đó suy ra : $a_{Ag^+} a_{Cl^-} = \dfrac{K_2}{K_1}$ = hằng số.

Như vậy trong dung dịch bão hòa AgCl ở một nhiệt độ nhất định, tích số hoạt độ của các ion tạo thành kết tủa là một hằng số, gọi là tích số tan của kết tủa và được ký hiệu bằng chữ T.

$$T_{AgCl} = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-}$$

Tổng quát, đối với chất ít tan có công thức là AnBm thì tích số tan của nó (T_{AnBm}) là :

$$T_{AnBm} = a_A^{\,n} \, a_B^{\,m} \qquad (4.1)$$

Ở đây hoạt độ của A phải lũy thừa bậc n và hoạt độ của B lũy thừa bậc m vì trong dung dịch AnBm phân ly theo phản ứng :



$$A_nB_m \rightleftharpoons nA + mB$$

Vì AnBm là chất ít tan cho nên trong dung dịch bão hòa AnBm thì nồng độ của A và B trong dung dịch rất nhỏ, nếu trong dung dịch không có mặt một ion lạ nào khác ngoài các ion do kết tủa tan ra thì lực ion trong dung dịch rất nhỏ, vì vậy hệ số hoạt độ xấp xỉ bằng 1, có thể coi hoạt độ bằng nồng độ và khi đó tích số tan sẽ bằng :

$$T_{AnBm} = [A]^n[B]^m \qquad (4.2)$$

Biểu thức (4.1) và (4.2) là công thức biểu diễn qui luật về quá trình kết tủa của một chất. Theo qui luật này thì :

Khi $T_{AnBm} > [A]^n[B]^m$ tức là tốc độ phản ứng hòa tan kết tủa lớn hơn tốc độ phản ứng tạo thành kết tủa, có nghĩa là A và B không kết hợp được với nhau để tạo thành kết tủa A_nB_m. Dung dịch ở điều kiện này được gọi là *dung dịch chưa bão hòa*. Nếu thêm AnBm vào dung dịch thì kết tủa sẽ tan thêm cho đến khi phản ứng đạt cân bằng tức là khi $T_{AnBm} = [A]^n[B]^m$, nghĩa là tốc độ kết tủa bằng tốc độ hòa tan. Khi đó kết tủa không tạo thành thêm và cũng không tan thêm. Dung dịch ở trạng thái này gọi là *dung dịch bão hòa* vì nếu thêm AnBm vào dung dịch thì kết tủa không tan thêm được.

- Khi $T_{AnBm} < [A]^n[B]^m$ tức là tốc độ phản ứng kết tủa lớn hơn tốc độ phản ứng hòa tan, các ion A và B sẽ kết hợp với nhau tạo thành kết tủa AnBm làm giảm nồng độ của chúng xuống cho tới khi $T_{AnBm} = [A]^n[B]^m$ thì phản ứng lại đạt cân bằng.

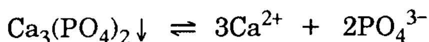
4.2. Độ tan (S) của kết tủa - quan hệ giữa độ tan S và tích số tan T

Độ tan (S) của một chất là nồng độ mol/l của chất đó trong dung dịch bão hòa.

Độ tan (S) và tích số tan (T) là những đại lượng đặc trưng cho dung dịch bão hòa của chất ít tan. Tích số tan và độ tan có mối quan hệ với nhau và có thể tính được độ tan của một chất ít tan từ tích số tan của nó và ngược lại.

Thí dụ 1 : Tính độ tan của $Ca_3(PO_4)_2$ trong nước ở 20^oC biết rằng ở nhiệt độ đó $T_{Ca_3(PO_4)_2} = 10^{-32,5}$.

$Ca_3(PO_4)_2$ tan ít trong nước và khi tan phân li theo phương trình :



$$Ca_3(PO_4)_2\downarrow \rightleftharpoons 3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-}$$

$$T_{Ca_3(PO_4)_2} = [Ca^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2$$

Gọi độ tan của $Ca_3(PO_4)_2$ là S có nghĩa là trong 1 lít dung dịch bão hòa có S mol $Ca_3(PO_4)_2$ tan, do đó :

$$[Ca^{2+}] = 3S$$

$$[PO_4^{3-}] = 2S$$

Vậy : $T_{Ca_3(PO_4)_2} = [Ca^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2 = (3S)^3(2S)^2 = 3^3.2^2.S^5$

Do đó : $S = \sqrt[5]{\dfrac{T_{Ca_3(PO_4)_2}}{3^3 . 2^2}} = \sqrt[5]{\dfrac{10^{-32,5}}{3^3 . 2^2}}$

$$\lg S = \frac{1}{5}(-32,5 - 3\lg 3 - 2\lg 2) = -6,9$$

$$S = 10^{-6,9} = 1,3 . 10^{-7} M$$

Tổng quát ta có thể tính được độ tan S của chất ít tan AnBm từ T_{AnBm} như sau :



$$AnBm\downarrow \rightleftharpoons nA + mB$$

Ta có : $[A] = nS$

$$[B] = mS$$

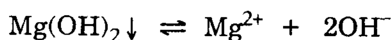
$$T_{AnBm} = [A]^n[B]^m = (nS)^n(mS)^m = n^n m^m S^{(n+m)} \quad (4.3)$$

Vậy : $$S = \sqrt[(n+m)]{\frac{T_{AnBm}}{n^n . m^m}} \quad (4.4)$$

Thí dụ 2 : Tính tích số tan của $Mg(OH)_2$ ở 20^oC, biết rằng trong 100 ml dung dịch bão hòa ở nhiệt độ này có chứa 0,84 mg $Mg(OH)_2$.

Ở 20^oC, độ tan của $Mg(OH)_2$ là :

$$S = \frac{0,84 \text{ x } 1000}{1000 \text{ x } 100 \text{ x } 58} = 1,4.10^{-4} \text{ mol/l}$$



$$Mg(OH)_2\downarrow \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2OH^-$$

$$T_{Mg(OH)_2} = [Mg^{2+}][OH^-]^2$$

$$[Mg^{2+}] = S = 1,4.10^{-4}$$

$$[OH^-] = 2S = 2 \times 1,4.10^{-4} = 2,8.10^{-4}$$

Vậy ở 20^oC tích số tan của $Mg(OH)_2$ là :

$$T_{Mg(OH)_2} = 1,4 \ . \ 10^{-4} \ (2,8 \ . \ 10^{-4})^2 = 1,1 \ . \ 10^{-11}$$

4.3. Những yếu tố ảnh hưởng tới độ tan của kết tủa

Trong thực tế, khi tiến hành phản ứng kết tủa, trong dung dịch ngoài các ion tạo kết tủa còn có các ion khác như các ion H^+, OH^- và các ion lạ, chúng có thể phản ứng với các ion kết tủa, hoặc nếu không thì ít nhất sự có mặt của các ion lạ trong dung dịch cũng làm thay đổi lực ion trong dung dịch gây nên sự thay đổi hoạt độ của các ion kết tủa. Dưới đây ta xét một số trường hợp cụ thể ảnh hưởng tới độ tan của kết tủa.

4.3.1. Ảnh hưởng của ion chung

Ion chung là ion có trong thành phần của kết tủa. Nếu thêm ion chung vào dung dịch bão hòa của kết tủa đó, tích số ion sẽ lớn hơn tích số tan nên cân bằng sẽ chuyển dịch về phía tạo thêm kết tủa, do đó làm giảm độ tan của nó. Để thấy rõ ảnh hưởng này ta lấy vài thí dụ cụ thể sau :

Thí dụ 1 : Tính độ tan của $PbSO_4$ trong nước nguyên chất và trong dung dịch Na_2SO_4 10^{-2}M cho biết $T_{PbSO_4} = 1,6.10^{-8}$.

– Độ tan của $PbSO_4$ trong nước nguyên chất :



$$PbSO_4\downarrow \rightleftharpoons Pb^{2+} + SO_4^{2-}$$

Theo công thức (4.4) độ tan của $PbSO_4$ là :

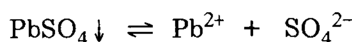
$$S = \sqrt{T_{PbSO_4}} = \sqrt{1,6 \ . \ 10^{-8}} = 1,26.10^{-4} \text{ mol/l}$$

– Độ tan của $PbSO_4$ trong dung dịch Na_2SO_4 $10^{-2}M$.

Gọi độ tan của $PbSO_4$ trong dung dịch là S thì :



$$Na_2SO_4 \rightarrow 2Na^+ + SO_4^{2-}$$



$$PbSO_4\downarrow \rightleftharpoons Pb^{2+} + SO_4^{2-}$$

Do đó : $[Pb^{2+}] = S$

$$[SO_4^{2-}] = (S + 10^{-2})$$

$$T_{PbSO_4} = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = S(S + 10^{-2})$$

Giả sử $S << 10^{-2}$ ta có :

$$T_{PbSO_4} = S.10^{-2} = 1,6.10^{-8}$$

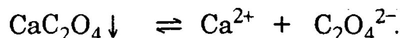
$$S = 1,6.10^{-6} \text{ mol/l}.$$

Kết quả này cho thấy giả thiết của ta là hợp lý. Vậy độ tan của $PbSO_4$ trong dung dịch Na_2SO_4 $10^{-2}M$ là $1,6.10^{-6}$ mol/l.

Các kết quả trên cho thấy độ tan của $PbSO_4$ trong dung dịch Na_2SO_4 $10^{-2}M$ (có mặt ion chung là SO_4^{2-}) nhỏ hơn độ tan của nó trong nước nguyên chất rất nhiều, cụ thể tới $\dfrac{1,26 \,.\, 10^{-4}}{1,6 \,.\, 10^{-6}} \approx 100$ lần.

Thí dụ 2 : Tích số tan của CaC_2O_4 ở 20°C bằng 2.10^{-9}. Hãy so sánh độ tan của nó trong nước và trong dung dịch $(NH_4)_2C_2O_4$ 0,1M.

– Độ tan của CaC_2O_4 trong nước nguyên chất :

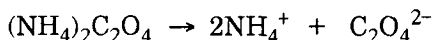


$$CaC_2O_4\downarrow \rightleftharpoons Ca^{2+} + C_2O_4^{2-}.$$

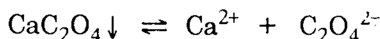
Theo công thức (4.4) :

$$S = \sqrt{T_{CaC_2O_4}} = \sqrt{2 \,.\, 10^{-9}} = 4,5.10^{-5} \text{ mol/l}$$

– Độ tan của CaC_2O_4 trong dung dịch $(NH_4)_2C_2O_4$ 0,1M.



$$(NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow 2NH_4^+ + C_2O_4^{2-}$$



$$CaC_2O_4\downarrow \rightleftharpoons Ca^{2+} + C_2O_4^{2-}$$

Gọi độ tan của CaC_2O_4 trong dung dịch $(NH_4)_2C_2O_4$ 0,1M là S thì :

$$[Ca^{2+}] = S$$

$$[C_2O_4^{2-}] = S + 0,1$$

Giả sử S << 0,1 thì $[C_2O_4^{2-}] = 0,1$.

$$T_{CaC_2O_4} = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = S \,.\, 0,1 = 2 \,.\, 10^{-9}$$

$$S = 2 \,.\, 10^{-8} \text{ mol/l.}$$

Kết quả tính được cho thấy giả thiết của ta hoàn toàn đúng. Vậy độ tan CaC_2O_4 trong $(NH_4)_2C_2O_4$ 0,1M nhỏ hơn độ tan của nó trong nước rất nhiều, cụ thể tới $\dfrac{4,5 \,.\, 10^{-5}}{2 \,.\, 10^{-8}}$ = 2200 lần.

Qua hai thí dụ trên, ta thấy trong dung dịch có chứa ion chung, độ tan của kết tủa giảm đi rất nhiều. Vì vậy để kết tủa hoàn toàn ion nào đó thì khi tiến hành kết tủa người ta thường dùng dư thuốc thử (ion chung) và khi rửa kết tủa người ta cần thêm vào nước rửa một ít dung dịch có chứa ion chung, như vậy kết tủa sẽ không bị tan, giảm được sai số của phép định lượng.

4.3.2. Ảnh hưởng của ion H^+ (pH) và chất tạo phức đến độ tan của kết tủa

Độ tan của kết tủa sẽ tăng lên nếu các ion kết tủa có tham gia các phản ứng phụ với các chất lạ có mặt trong dung dịch. Để phản ảnh được các ảnh hưởng của các phản ứng phụ người ta dùng *tích số tan điều kiện (T')*.

Ta thiết lập phương pháp tính tích số tan điều kiện và độ tan S của kết tủa trong điều kiện trong dung dịch có xảy ra các phản ứng phụ.

Chẳng hạn kết tủa A_nB_m trong dung dịch có ion H^+ có khả

năng phản ứng với B và có chất tạo phức L có khả năng tạo phức với A, trong dung dịch có các cân bằng sau :



$$AnBm\downarrow \rightleftharpoons nA + mB \qquad T_{AnBm}$$

- A tạo phức phụ với L



$$A + L \rightleftharpoons AL \qquad \beta_1$$



$$AL + L \rightleftharpoons AL_2 \qquad \beta_2$$

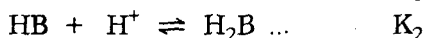


$$Al_2 + L \rightleftharpoons AL_3 \ ... \qquad \beta_3$$

- B phản ứng phụ với H^+



$$B + H^+ \rightleftharpoons HB \qquad K_1$$



$$HB + H^+ \rightleftharpoons H_2B \ ... \qquad K_2$$

Nếu gọi S là độ tan của kết tủa thì :

$$[A'] = nS = [A] + [AL] + [AL_2] + [AL_3] + ...$$

$$[B'] = mS = [B] + [HB] + [H_2B] + ...$$

Từ các hằng số bền β_1, β_2, β_3 ... ta tính được [AL], $[AL_2]$ ... theo [A], [L] và từ các hằng số K_1, K_2 ... ta tính được [HB], $[H_2B]$, ... theo [B], $[H^+]$.

Ta có :

$$[A'] = [A] + \beta_1 [A][L] + \beta_1\beta_2[A][L]^2 + \beta_1\beta_2\beta_3[A][L]^3 + ...$$

$$[A'] = [A] \underbrace{(1 + \beta_1[L] + \beta_1\beta_2[L]^2 + \beta_1\beta_2\beta_3[L]^2 + ...)}_{\text{gọi đại lượng này là } \alpha^{-1}_{A(L)}}$$

$$[A'] = [A] \ \alpha^{-1}_{A(L)}$$

và :

$$[B'] = [B] + \frac{[H^+][B]}{K_1} + \frac{[H^+]^2[B]}{K_1K_2} + ...$$

$$[B'] = [B] \underbrace{\left(1 + \frac{[H^+]}{K_1} + \frac{[H^+]^2}{K_1K_2} + ...\right)}_{\text{gọi đại lượng này là } \alpha^{-1}_{B(H^+)}}$$

$$[B] = [B], \ \alpha^{-1}_{B(H^+)}$$

$$T'_{AnBm} = [A']^n[B']^m = [A]^n[B]^m/\alpha_{A(L)}^{\ n}\ \alpha^m_{B(H^+)}$$

$$= T_{AnBm}/\alpha_{A}{}^{n}_{(L)}\ \alpha^m_{B(H^+)} \qquad (4.5)$$

$$T'_{AnBm} = (nS)^n\ (mS)^m = n^nS^nm^mS^m = n^nm^mS^{n+m}$$

Vậy :
$$S = \sqrt[n+m]{\frac{T'_{AnBm}}{n^n\ .\ m^m}} \qquad (4.6)$$

Thí dụ 1 : Tính độ tan của CaF_2 trong HCl 10^{-2}M.
Cho : $K_{HF} = 6.10^{-4}$ và $T_{CaF_2} = 4.10^{-11}$

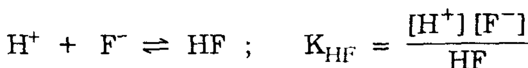


$$CaF_2\downarrow \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2F^-$$

Ca^{2+} không tham gia phản ứng phụ, nên gọi độ tan của CaF_2 trong HCl. 10^{-2}M là S thì :

$$[Ca^{2+}] = S$$

Còn F^- tham gia phản ứng phụ :



$$H^+ + F^- \rightleftharpoons HF \ ; \qquad K_{HF} = \frac{[H^+]\,[F^-]}{HF}$$

Do đó : $[F'] = [F] + [HF] = 2\ .\ S$

$$2S = [F] + \frac{[H^+]\,[F^-]}{K_{HF}} = [F]\left(1 + \frac{[H^+]}{K_{HF}}\right)$$

$$T'_{CaF_2} = [Ca^{2+}][F^-]'^2 = S.(2S)^2 = 4S^3$$

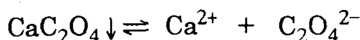
$$T'_{CaF_2} = [Ca^{2+}]\ .\ \left\{[F]\left(1 + \frac{[H^+]}{K_{HF}}\right)\right\}^2$$

$$= 4.10^{-11}\left(1 + \frac{10^{-2}}{6\ .\ 10^{-4}}\right)^2 = 7.10^{-7}$$

Vậy : $S = \sqrt[3]{\frac{T'_{CaF_2}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{7\ .\ 10^{-7}}{4}} \approx 5{,}5.10^{-3}$ mol/l.

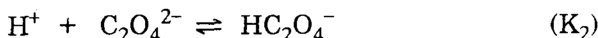
Thí dụ 2 : Tính độ tan của CaC_2O_4 trong dung dịch có pH = 4 cho :

$$T_{CaC_2O_4} = 2.10^{-9} \; ; \; H_2C_2O_4 \text{ có } K_1 = 6.10^{-2}; \quad K_2 = 10^{-5}$$



$$CaC_2O_4\downarrow \rightleftharpoons Ca^{2+} + C_2O_4^{2-}$$

Theo đề ra Ca^{2+} không tham gia phản ứng phụ, chỉ có $C_2O_4^{2-}$ tham gia phản ứng phụ với ion H^+



$$H^+ + C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons HC_2O_4^- \qquad (K_2)$$



$$H^+ + HC_2O_4^- \rightleftharpoons H_2C_2O_4 \qquad (K_1)$$

Vậy : $$T_{CaC_2O_4} = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}]'$$

$$[C_2O_4^{2-}]' = [C_2O_4^{2-}]\ \alpha^{-1}_{C_2O_4^{2-}(H^+)}$$

$$\alpha^{-1}_{C_2O_4^{2-}(H^+)} = 1 + \frac{[H^+]}{K_2} + \frac{[H^+]^2}{K_1K_2}$$

$$pH = 4 \rightarrow [H^+] = 10^{-4}$$

$$\alpha^{-1}_{C_2O_4^{2-}(H^+)} = 1 + \frac{10^{-4}}{10^{-5}} + \frac{10^{-8}}{6\,.\,10^{-2}\,.\,10^{-5}} = 10^{0,46}$$

$$T'_{CaC_2O_4} = [Ca^{2+}][Ca_2O_4^{2-}].10^{0,46}$$

$$= T_{CaC_2O_4} \cdot 10^{0,46} = 2.10^{-9}.10^{0,46} = 10^{-8,18}$$

Gọi S là độ tan của CaC_2O_4 trong dung dịch có pH = 4 thì :

$$[Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}]' = S$$

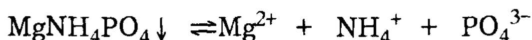
$$T'_{CaC_2O_4} = S^2 = 10^{-8,18}$$

$$S = \sqrt{10^{-8,18}} = 8{,}1.10^{-5} \text{ mol/l}$$

Thí dụ 3 : Tính độ tan của $MgNH_4PO_4$ trong dung dịch đệm có pH = 10, chứa tổng nồng độ ion NH_4^+ 0,2 mol/l và phophat có tổng nồng độ 10^{-2}M.

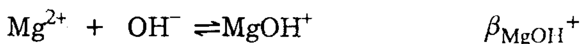
Cho $pK_{NH_3} = 4,75$; H_3PO_4 có $pK_1 = 2,12$; $pK_2 = 7,21$; $pK_3 = 12,36$; $\beta_{MgOH^+} = 10^{2,58}$; $T_{MgNH_4PO_4} = 10^{-12,6}$

Trong dung dịch có các cân bằng sau

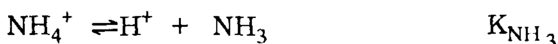


$$MgNH_4PO_4\downarrow \rightleftharpoons Mg^{2+} + NH_4^+ + PO_4^{3-}$$

Các phản ứng phụ :



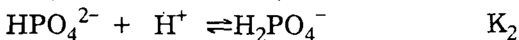
$$Mg^{2+} + OH^- \rightleftharpoons MgOH^+ \qquad \beta_{MgOH^+}$$



$$NH_4^+ \rightleftharpoons H^+ + NH_3 \qquad K_{NH_3}$$



$$PO_4^{3-} + H^+ \rightleftharpoons HPO_4^{2-} \qquad K_3$$



$$HPO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons H_2PO_4^- \qquad K_2$$



$$H_2PO_4^- + H^+ \rightleftharpoons H_3PO_4 \qquad K_1$$

$[Mg^{2+'}] = [Mg^{2+}]\alpha^{-1}_{Mg(OH)^+}$ với $\alpha^{-1}_{Mg(OH)^+} = 1 + \beta_{MgOH^+}.[OH^-]$

$= 1 + 10^{2,58}.10^{-4} \approx 1$

nên : $[Mg^{2+'}] = [Mg^{2+}]$

$$[NH_4^{+'}] = [NH_4^+].\alpha^{-1}_{NH_4^+(H^+)} \text{ với } \alpha^{-1}_{NH_4^+} = 1 + \frac{K_{NH_4^+}}{[H^+]}$$

$$\alpha^{-1}_{NH_4^+} = 1 + \frac{10^{-9,25}}{10^{-10}} = 10^{0,82}$$

nên : $[NH_4^{+'}] = [NH_4^+].10^{0,82}$;

$[PO_4^{3-}]' = [PO_4^{3-}].\alpha^{-1}_{PO_4^{3-}(H^+)}$

với : $$\alpha^{-1}_{PO_4^{3-}(H^+)} = 1 + \frac{[H^+]}{K_3} + \frac{[H^+]^2}{K_2K_3} + \frac{[H^+]^3}{K_1K_2K_3}$$

Thay số vào ta tính được $\alpha^{-1}_{PO_4^{3-}(H^+)} = 10^{2,36}$

nên : $[PO_4^{3-}]' = [PO_4^{3-}].10^{2,36}$

$$T'_{MgNH_4PO_4} = [Mg^{2+}]'[NH_4^+]'[PO_4^{3-}]'$$

$$= [Mg^{2+}][NH_4^{+}][PO_4^{3-}].10^{0,82}.10^{2,36}$$
$$= T_{MgNH_4PO_4} \cdot 10^{0,82}.10^{2,36}$$
$$= 10^{-12,6}.10^{0,82}.10^{2,36} = 10^{-9,82}$$

Gọi độ tan của kết tủa $MgNH_4PO_4$ trong dung dịch là S thì

$$[Mg^{2+}]' = [Mg^{2+}] = S$$

$[NH_4^{+}]' = S + 0,2$ (vì tổng NH_4 + NH_3 trong dung dịch 0,2 mol/l) $[PO_4^{3-}]' = S + 10^{-2}$ (vì tổng nồng độ photphat là 10^{-2} mol/l)

vậy : $$T'_{MgNH_4PO_4} = S\ (S + 0,2)\ (S + 10^{-2})$$

Giả sử $S << 10^{-2}$ thì dĩ nhiên $S << 0,2$ vậy :

$$T'_{MgNH_4PO_4} = 10^{-9,82} = S\ .\ 0,2\ .\ 10^{-2} = S\ .\ 2\ .\ 10^{-3}$$

$$S = \frac{10^{-9,82}}{2\ .\ 10^{-3}} = 7,57\ .\ 10^{-8}\ \text{mol/l}$$

Giả thiết của ta hoàn toàn đúng vậy kết quả trên là đúng.

Thí dụ 4: Tính độ tan của AgCl trong dung dịch $NH_3.10^{-3}$M. Cho $T_{AgCl} = 2.10^{-10}$, phức $Ag(NH_3)_2^{+}$ có $\beta_1 = 10^{3,2}$; $\beta_2 = 10^{3,8}$

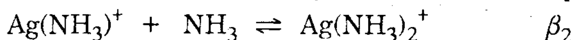


$$AgCl\downarrow \rightleftharpoons Ag^{+} + Cl^{-} \qquad T_{AgCl}$$

Cl^{-} không tham gia phản ứng phụ, chỉ có Ag^{+} tham gia phản ứng tạo phức với NH_3



$$Ag^{+} + NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)^{+} \qquad \beta_1$$



$$Ag(NH_3)^{+} + NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^{+} \qquad \beta_2$$

$$[Ag^{+}]' = [Ag^{+}]\ \alpha^{-1}_{Ag^{+}(NH_3)}$$

với : $$\alpha^{-1}_{Ag^{+}(NH_3)} = 1 + \beta_1[NH_3] + \beta_1\beta_2[NH_3]^2$$

Thay số vào tính được $\alpha^{-1}_{Ag^{+}(NH_3)} = 12,6$

Gọi độ tan của AgCl trong NH_3 10^{-3}M là S thì $[Cl^-] = S$.

$$[Ag^+]' = S = [Ag^+].12,6$$

$$T'_{AgCl} = [Cl^-][Ag^+]' = [Cl^-][Ag^+].12,6 = T_{AgCl}.12,6$$

$$T'_{AgCl} = 2.10^{-10}.12,6 = 25,2.10^{-10}$$

$$T'_{AgCl} = S^2 = 25,2.10^{-10}$$

$$\rightarrow S = \sqrt{25,2 \,.\, 10^{-10}} = 5,01.10^{-5} \text{ mol/l}$$

4.3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Tích số tan và độ tan của các chất phụ thuộc vào nhiệt độ.

Sự thay đổi độ tan của một chất theo nhiệt độ có liên quan tới hiệu ứng nhiệt khi hòa tan. Đối với những chất thu nhiệt khi hòa tan thì độ tan sẽ tăng khi nhiệt độ tăng, thí dụ PbI_2 tan nhiều khi đun nóng, độ tan của AgCl ở 100^oC lớn gấp 25 lần độ tan của nó ở 10^oC. Đối với những chất toả nhiệt khi hòa tan thì độ tan sẽ giảm khi nhiệt độ tăng, thí dụ $CaSO_4.0,5\ H_2O$ ở 60^oC có độ tan lớn gấp 3 lần độ tan của nó ở 100^oC.

Nói chung độ tan của các chất phụ thuộc vào nhiệt độ không có qui luật nên không có những biểu thức định lượng chung.

4.3.4. Ảnh hưởng của kích thước (bề mặt) các hạt kết tủa

Đối với cùng một lượng chất, kết tủa có dạng hạt nhỏ tan nhiều hơn kết tủa có hạt lớn vì trên bề mặt của các tinh thể nhỏ có nhiều góc và cạnh, các ion ở các vị trí góc và cạnh dễ tan hơn ở những vị trí khác vì ở các vị trí bên trong các ion bị giữ chặt hơn.

Ngoài những yếu tố kể trên, còn những quá trình khác nữa ảnh hưởng đến độ tan của chất, thí dụ quá trình sắp xếp tinh thể từ dạng này sang dạng khác bền hơn. Kẽm sunfua mới hình

thành (gọi là kẽm sunfua dạng β ZnS_{β}) có cấu trúc chưa hoàn chỉnh có $T_{ZnS_{\beta}} = 2,5.10^{-22}$, nhưng để một thời gian cấu trúc trong tinh thể được sắp xếp lại hoàn chỉnh hơn (gọi là kẽm sunfua dạng α ZnS_{α}) có $T_{ZnS_{\alpha}} = 1,6.10^{-24}$.

4.4. Sự làm bẩn kết tủa do cộng kết và kết tủa sau

Trong phân tích, người ta thường dùng phản ứng kết tủa để tách một ion nào đó ra khỏi hỗn hợp các ion khác. Trong thực tế, thường không thể tách kết tủa ở dạng tinh khiết, mà nó thường có kèm theo tạp chất.

Khi tạp chất kết tủa đồng thời cùng với kết tủa chính thì gọi là hiện tượng cộng kết. Khi tạp chất chỉ kết tủa sau khi kết tủa chính đã kết tủa thì gọi là hiện tượng kết tủa sau.

Muốn thu được kết tủa tương đối tinh khiết ta phải nghiên cứu tìm điều kiện để làm giảm sự cộng kết của kết tủa. Một trong những biện pháp làm giảm hiện tượng cộng kết là làm giảm bề mặt của kết tủa tức là phải tiến hành kết tủa trong điều kiện thích hợp để kết tủa hình thành có tinh thể lớn. Trong trường hợp tạp chất nằm sâu trong lòng kết tủa, để làm giảm bớt tạp chất công kết với kết tủa ta cần phải tinh chế lại kết tủa tức là tiến hành kết tủa lại nhiều lần, mỗi lần lượng tạp chất được loại bớt.

4.5. Kết tủa phân đoạn

Nếu trong dung dịch có chứa hai hay nhiều ion có khả năng tạo được kết tủa với cùng một ion khác, nhưng các kết tủa hình thành có độ tan khác nhau nhiều thì khi thêm chất kết tủa vào dung dịch, các kết tủa lần lượt được tạo thành. Hiện tượng tạo thành lần lượt các kết tủa trong dung dịch được gọi là kết tủa phân đoạn. Để hiểu rõ hiện tượng kết tủa phân đoạn ta lấy thí dụ sau.

Thí dụ 1 : Các ion Cl^-, I^- đều có khả năng tạo kết tủa với ion Ag^+, nhưng có tích số tan khác nhau $T_{AgI} = 10^{-16}$ còn $T_{AgCl} = 10^{-10}$

Ta có : $$T_{AgI} = [Ag^+][I^-] = 10^{-16} \quad (a)$$

$$T_{AgCl} = [Ag^+][Cl^-] = 10^{-10} \quad (b)$$

Phản ứng xảy ra trong cùng một dung dịch nên từ 2 biểu thức (a) và (b) ta có :

$$\frac{[I^-]}{[Cl^-]} = 10^{-6}$$

Tỉ số này cho thấy khi trong dung dịch xuất hiện cả hai kết tủa AgI và AgCl thì $[I^-] = 10^{-6}[Cl^-]$.

Nếu mới có AgI kết tủa còn AgCl chưa kết tủa thì :

$$[Ag^+][I^-] = 10^{-16}$$

còn : $$[Ag^+][Cl^-] < 10^{-10}$$

Khi đó tỷ số $\frac{[I^-]}{[Cl^-]} < 10^{-6}$ có nghĩa là $[I^-] < 10^{-6}[Cl^-]$ thì AgCl chưa kết tủa.

Giả sử nồng độ ban đầu của Cl^- (C_{Cl^-}) gấp 100 lần nồng độ ban đầu của I^- (C_{I^-}) vì AgCl bắt đầu kết tủa khi $[I^-] = 10^{-6}[Cl^-]$ lúc đó % I^- còn lại trong dung dịch là :

$$\frac{[I^-]}{C_{I^-}} \times 100$$

Vì : $[I^-] = 10^{-6}[Cl^-]$ và $C_{I^-} = 10^{-2}[Cl^-]$

:

$$\frac{10^{-6}[Cl^-]}{10^{-2}[Cl^-]} \times 100 = 0{,}01\%$$

Như vậy trong điều kiện này, khi AgCl bắt đầu kết tủa thì có thể coi I^- đã đi vào kết tủa hết (chỉ còn 0,01%). Rõ ràng có thể kết tủa lần lượt các ion I^- và Cl^- bằng Ag^+.

Thí dụ 2 : Tính nồng độ ion Cl^- còn lại trong dung dịch khi thêm $AgNO_3$ vào dung dịch hỗn hợp gồm 10^{-2} mol/l Cl^- và 10^{-2} mol/l CrO_4^{2-} cho $T_{AgCl} = 10^{-10}$, $T_{Ag_2CrO_4} = 10^{-12}$

$$T_{AgCl} = [Ag^+][Cl^-] = 10^{-10}$$

$$T_{Ag_2CrO_4} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = 10^{-12}$$

Khi thêm $AgNO_3$ vào dung dịch hỗn hợp, Ag_2CrO_4 bắt đầu kết tủa khi :

$$\frac{[Cl^-]^2}{[CrO_4^{2-}]} = \frac{10^{-20}}{10^{-12}} = 10^{-8}$$

Tức là khi đó nồng độ Cl^- trong dung dịch nhỏ hơn hàng vạn lần nồng độ $Cr_2O_4^{2-}$.

Theo các dữ kiện của bài toán thì Ag_2CrO_4 bắt đầu kết tủa thì :

$$[Cl^-]^2 = 10^{-8}\,[CrO_4^{2-}] = 10^{-8}.10^{-2} = 10^{-10}$$

$$[Cl^-] = 10^{-5}$$

% Cl^- còn lại trong dung dịch là :

$$\frac{10^{-5}}{10^{-2}} \times 100 = 0,1\%$$

Cũng có thể coi khi Ag_2CrO_4 bắt đầu kết tủa thì Cl^- đã đi hết vào kết tủa AgCl.

4.6. Kết tủa keo

Có nhiều trường hợp mặc dù tích số nồng độ của các ion tạo thành kết tủa trong dung dịch đã vượt quá giá trị tích số tan của kết tủa nhưng kết tủa tạo thành vẫn không tách ra được mà chỉ hình thành những hạt rất nhỏ lơ lửng trong dung môi, dung dịch đó gọi là dung dịch keo.

Dung dịch keo khác với dung dịch thực ở chỗ nó bị đục dưới ánh sáng phản chiếu. Các hạt keo có kích thước lớn hơn các phân tử dung môi rất nhiều nên chúng có khả năng khuếch tán ánh sáng, tuy vậy kích thước của hạt keo cũng còn khá nhỏ nên nó thường lọt qua giấy lọc.

Nguyên nhân kết tủa ở trạng thái keo là do các hạt kết tủa hấp phụ các hạt mang điện, nên nó mang điện tích. Chẳng hạn, thêm NaCl vào dung dịch $AgNO_3$, khi Ag^+ trong dung dịch chưa đi hết vào kết tủa, các hạt kết tủa AgCl mới hình thành sẽ hấp phụ các ion Ag^+ lên bề mặt, nên các hạt kết tủa mang điện tích dương $[AgCl]\ Ag_y^{y+}$, chúng đẩy nhau nên các hạt kết tủa không thể liên kết với nhau để tạo thành các hạt kết tủa lớn lắng xuống được. Khi thêm NaCl dư, các hạt kết tủa lại hấp phụ các anion Cl^- dư lên bề mặt, các kết tủa lại mang điện tích âm $[AgCl]Cl_x^{x-}$, chúng lại đẩy nhau và kết tủa lại ở trạng thái keo. Muốn cho AgCl lắng xuống phải thêm vào dung dịch keo chất điện li để trung hòa điện tích các hạt keo, lúc đó các hạt keo dễ dàng đông tụ và lắng xuống làm cho dung dịch trong suốt.

Những loại keo ưa nước như silic oxit (SiO_2) thường có khuynh hướng tạo nên dung dịch keo rất bền vì các hạt keo được bao bọc bởi lớp dung môi. Muốn cho keo đông tụ trong trường hợp này phải phá bỏ được lớp vỏ dung môi thì chất điện li mới xâm nhập được để trung hòa điện tích các hạt keo. Để phá keo silic ta phải axit hóa bằng dung dịch axit clohiđric và phải đun cạn khô, đôi khi phải đốt nóng tới nhiệt độ trên 100^oC thì lớp nước bọc hạt keo mới bị phá vỡ.

Cũng có thể làm đông tụ keo bằng cách thêm vào dung dịch keo một dung dịch keo khác mang điện tích trái dấu. Chẳng hạn để làm đông tụ keo H_2SiO_3 là keo âm, người ta thêm giêlatin là keo dương vào dung dịch keo.

Khi lọc các kết tủa keo gặp rất nhiều khó khăn vì các hạt keo thường nhỏ nên phải dùng loại giấy lọc mịn, rất khó chảy. Khi

rửa kết tủa keo, chất điện li dùng làm đông tụ keo bị loại bớt một phần, kết tủa có thể trở lại trạng thái keo, hiện tượng này gọi là sự tái keo hay pepti hóa. Vì vậy khi rửa kết tủa keo thường phải nghiên cứu để chọn dung dịch điện li thích hợp nhằm tránh hiện tượng tái keo.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

4.1. Phân biệt dung dịch bão hoà, chưa bão hoà, quá bão hoà. Cho ví dụ.

4.2. a) Thế nào là tích số tan của chất khó tan trong nước?

b) Trình bày quy luật tích số tan.

c) Viết biểu thức tích số tan của các chất sau: AgCl, Ag_2CO_3, $Ca_3(PO_4)_2$, $Mg(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$, $MgNH_4PO_4$, $Ag[Ag(CN)_2]$.

4.3. a) Định nghĩa độ tan của một chất.

b) Những yếu tố nào ảnh hưởng đến độ tan?

4.4. Tính tích số tan của Ag_2CO_3 ở 20°C, biết rằng ở nhiệt độ đó, độ tan của nó bằng $3,17.10^{-2}$g/l. Khi tính bỏ qua các tương tác phụ giữa các ion của kết tủa với các ion khác có trong dung dịch.

4.5. Tính độ tan của $BaSO_4$ trong nước, biết rằng tích số tan của nó ở 20°C là $1,1.10^{-10}$.

4.6. So sánh độ tan của $BaSO_4$ và $CaSO_4$ trong nước và trong dung dịch Na_2SO_4 10^{-2}M. Cho biết ở 20°C, $T_{BaSO_4} = 1,1.10^{-10}$ và $T_{CaSO_4} = 10^{-5,04}$.

4.7. Trong dung dịch bão hoà của chất kết tủa AB_2X_3 có cân bằng :



$$AB_2X_3 \downarrow \rightleftharpoons A^+ + 2B^+ + 3X^-$$

Nồng độ của X^- trong dung dịch bão hoà bằng 4.10^{-3}M.

a) Tính $T_{AB_2X_3}$.

b) Tính độ tan của AB_2X_3 trong dung dịch BCl 5.10^{-6}M.

c) Tính độ tan của AB_2X_3 trong dung dịch ACl 10^{-4}M.

4.8. Tính độ tan của CaC_2O_4 trong dung dịch $(NH_4)_2C_2O_4$ 5.10^{-2}M và so sánh với độ tan của nó trong nước. Cho $T_{CaC_2O_4} = 1,38.10^{-9}$.

4.9. Bao nhiêu gam $BaSO_4$ tan ra khi rửa nó bằng:

a) 250ml nước cất;

b) 250ml dung dịch có chứa 0,83g $(NH_4)_2SO_4$.

Cho biết $T_{BaSO_4} = 10^{-10}$ và $M_{(NH_4)_2SO_4} = 132,14$.

4.10. Trộn 1ml $K_2Cr_2O_4$ 0,12M với 2ml $Ba(OH)_2$ 0,009M. Có kết tủa $BaCrO_4$ tạo thành không? Cho $pT_{BaCrO_4} = 9,93$.

4.11. Cho khí H_2S lội qua dung dịch $CuCl_2$ 0,1M, $FeCl_3$ 0,01M và $MnCl_2$ 0,01M cho đến bão hoà (nồng độ H_2S trong dung dịch bão hoà bằng 0,1M). Có hiện tượng gì xảy ra? Giải thích.

Cho $pT_{CuS} = 35,2$; $pT_{FeS} = 17,2$; $pT_{MnS} = 9,6$.

H_2S có $pK_{a_1} = 7,02$ và $pK_{a_2} = 12,9$.

4.12. Tính độ tan của AgCl trong dung dịch NH_3 có nồng độ cân bằng là 0.1M. Phức của Ag^+ với NH_3 có logarit hằng số bền tổng cộng lần lượt là 3,32 và 7.24; $T_{AgCl} = 10^{9,75}$.

4.13. Tính tích số tan điều kiện của $BaCO_3$ ở pH = 4 và độ tan của $BaCO_3$ trong điều kiện đó.

Biết $pT_{BaCO_3} = 8,3$;

$$H_2CO_3 \text{ có } pK_{a_1} = 6,35 \text{ và } pK_{a_2} = 10,33.$$

4.14. Hiện tượng kết tủa keo. Cấu tạo của các hạt keo. Cho ví dụ. Nguyên tắc làm đông tụ các dung dịch keo. Nguyên nhân của sự pepti hoá. Cách khắc phục.

4.15. Thêm 0.1ml Na_2S 1M vào 10ml dung dịch Cu^+ 10^{-2}M + KCN 1M có pH = 12. Tính toán xem Cu_2S mầu đen có kết tủa không? Cho biết $T_{Cu_2S} = 10^{-47,6}$. Phức $Cu(CN)_4^{3}$ có $\beta_{1,4} = 10^{30,3}$ và HCN có $pK_a = 9$.

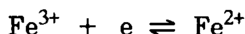
Chương V

PHẢN ỨNG OXI HÓA KHỬ

5.1. Định nghĩa

Phản ứng oxi hóa khử là phản ứng xảy ra giữa chất oxi hóa và chất khử, có sự trao đổi electron giữa hai chất

Thí dụ : $2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$



$$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$$



$$Sn^{2+} - 2e \rightleftharpoons Sn^{4+}$$

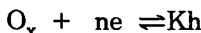
Chất oxi hóa là chất có khả năng nhận thêm electron.

Chất khử là chất có khả năng nhường bớt electron.

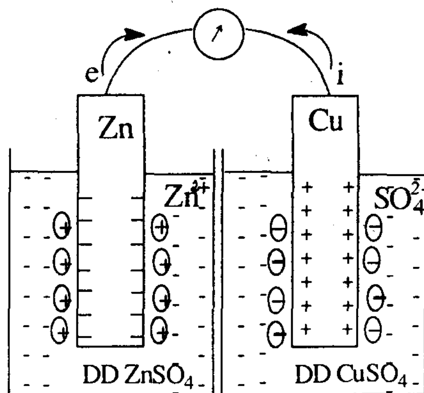
Một chất oxi hóa sau khi nhận electron sẽ trở thành chất khử và được gọi là chất khử liên hợp với nó. Cặp chất oxi hóa và chất khử được gọi là cặp oxi hóa - khử liên hợp.

Thí dụ, ion Ce^{4+} sau khi nhận thêm 1 electron thành ion Ce^{3+}, ion Ce^{4+} là chất oxi hóa, ion Ce^{3+} là chất khử liên hợp của ion Ce^{4+}; cặp Ce^{4+}/Ce^{3+} gọi là cặp oxi hóa - khử liên hợp.

Tổng quát, ta kí hiệu chất oxi hóa là O_x, chất khử liên hợp là Kh :



$$O_x + ne \rightleftharpoons Kh$$



Hình 5.1. Hệ thống pin điện

Dưới đây là vài ví dụ về cặp oxi hóa khử liên hợp.

Chất oxi hóa (O_x).	Chất khử (Kh).	Cặp oxi hóa khử liên hợp O_x/Kh
 $Fe^{3+} + e$	Fe^{2+}	Fe^{3+}/Fe^{2+}
 $Zn^{2+} + 2e$	Zn^{o}	Zn^{2+}/Zn^{o}
 $Cl_2 + 2e$	$2Cl^-$	$Cl_2/2Cl^-$
 $Fe(CN)_6^{3-} + e$	$Fe(CN)_6^{4-}$	$Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$
 $MnO_4^- + 8H^+ + 5e$	$Mn^{2+} + H_2O$	MnO_4^-/Mn^{2+}

Electron không tồn tại tự do nên một chất chỉ thể hiện tính oxi hóa (hay khử) khi có chất khử (hay oxi hóa) cho (hay nhận) electron.

Để hình dung sự trao đổi electron giữa chất oxi hóa và chất khử, ta làm thí nghiệm sau.

Lấy một bình có hai ngăn a và b, hai ngăn này cách nhau bởi màng xốp c (hình 5.1), đổ vào ngăn a dung dịch $CuSO_4$, ngăn b dung dịch $ZnSO_4$, hai dung dịch này có cùng nồng độ (mol/l). Nhúng vào dung dịch $ZnSO_4$ một bản kẽm kim loại (Zn^{o}) và dung dịch $CuSO_4$ một bản đồng kim loại (Cu^{o}). Hệ thống như vậy là một pin điện (nguyên tố ganvani), bản kẽm và đồng gọi là các cực của pin.

Nối 2 điện cực bằng một dây dẫn qua điện kế, ta thấy kim điện kế quay. Chiều quay của kim điện kế chứng tỏ có dòng electron chuyển từ cực kẽm qua dây dẫn sang cực đồng (nói khác đi là có dòng điện từ cực đồng sang cực kẽm). Đến khi kim điện kế trở lại vị trí O, đem dung dịch trong 2 ngăn a và b ra phân tích thì thấy nồng độ dung dịch kẽm tăng lên, còn nồng độ dung dịch đồng giảm đi.

Sở dĩ như vậy là vì kẽm kim loại bị oxi hóa thành ion Zn^{2+} và tan vào dung dịch



$$Zn^{o} - 2e \rightleftharpoons Zn^{2+}$$

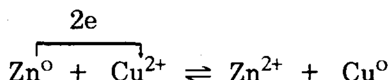
Cực kẽm sẽ tích điện âm, mật độ electron ở cực kẽm cao

hơn ở cực đồng nên các electron đã chuyển từ cực kẽm sang cực đồng qua dây dẫn và các ion Cu^{2+} trong dung dịch đi đến cực đồng để nhận các electron đó và thành đồng kim loại bám lên bề mặt cực đồng.



$$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu^{o}$$

Hiện tượng này cũng xảy ra khi nhúng trực tiếp thanh kẽm vào dung dịch $CuSO_4$: thanh kẽm bị ăn mòn và có một lớp đồng kim loại phủ lên bề mặt thanh kẽm. Như vậy có phản ứng hóa học xảy ra giữa kim loại Zn và ion Cu^{2+}



$$Zn^{o} + Cu^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + Cu^{o}$$

Electron di chuyển từ chất khử (Zn) sang chất oxi hóa (ion Cu^{2+}).

Thí nghiệm trên chứng tỏ rằng chất oxi hóa thuộc cặp oxi hóa khử liên hợp Cu^{2+}/Cu^{o} có thế oxi hóa cao hơn nên oxi hóa chất khử thuộc cặp oxi hóa khử liên hợp Zn^{2+}/Zn^{o} có thế thấp hơn.

5.2. Thế oxi hóa khử

Một chất nhận electron càng dễ thì tính oxi hóa của nó càng mạnh và nhường electron càng dễ thì tính khử của nó càng mạnh.

Trong một cặp oxi hóa khử liên hợp, nếu chất oxi hóa có tính oxi hóa càng mạnh thì chất khử liên hợp của nó có tính khử càng yếu và ngược lại.

Trong hai cặp oxi hóa khử liên hợp, nếu thế của cặp thứ nhất lớn hơn thế của cặp thứ hai thì chất oxi hóa của cặp thứ nhất mạnh hơn chất oxi hóa của cặp thứ hai, nhưng ngược lại chất khử của cặp thứ hai lại mạnh hơn chất khử của cặp thứ nhất.

Thí dụ, có hai cặp oxi hóa khử Cu^{2+}/Cu^{o} và Zn^{2+}/Zn^{o}. Thế của cặp Cu^{2+}/Cu^{o} lớn hơn thế của cặp Zn^{2+}/Zn^{o} nên Cu^{2+} có tính oxi hóa mạnh hơn Zn^{2+} còn Zn^{o} có tính khử mạnh hơn Cu^{o}.

Như vậy, thế oxi hóa khử của một cặp oxi hóa khử liên hợp là đại lượng đặc trưng cho khả năng oxi hóa hay nói khác đi nó là đại lượng đặc trưng cho cường độ chất oxi hóa và chất khử của cặp ấy. Thế oxi hóa khử của cặp oxi hóa khử liên hợp càng cao thì chất oxi hóa của cặp càng mạnh và chất khử của cặp càng yếu.

Thế oxi hóa khử của cặp oxi hóa khử liên hợp (O_x/Kh).



$$O_x + ne \rightleftharpoons Kh$$

được xác định bằng phương trình Nec (Nerst)

$$E = E^{o}_{ox/kh} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{kh}} \qquad (5.1)$$

Trong đó :

E – là thế oxi hóa của cặp Ox/Kh

E^{o} là thế oxi hóa của cặp Ox/Kh khi hoạt độ của chất oxi hóa và của chất khử đều bằng 1 mol/l. E^{o} được gọi là thế oxi hóa tiêu chuẩn của cặp O_x/Kh

R – là hằng số, bằng 8,315 Jun

T – là nhiệt độ tuyệt đối

F – là số Faraday, bằng 96.500 Culong

n – là số electron mà một ion, phân tử hay nguyên tử trao đổi (cho hay nhận).

a_{ox}, a_{Kh} là hoạt độ của chất oxi hóa và chất khử trong dung dịch.

Tổng quát, nếu có phản ứng :



$$pO_x + ne \rightleftharpoons qKh$$

thì :

$$E = E^{o}_{O_x/Kh} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a^{p}_{O_x}}{a^{q}_{Kh}} \qquad (5.2)$$

Nếu có m ion H^+ tham gia vào phản ứng oxi hóa khử thì giá trị thế oxi hóa khử E không những phụ thuộc vào hoạt độ của chất oxi hóa và chất khử mà còn phụ thuộc vào cả hoạt độ của ion H^+ nữa

$$E = E^o_{O_x/Kh} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a^p_{O_x} \cdot a^m_{H^+}}{a^q_{Kh}} \qquad (5.2')$$

Nếu thay R, F bằng các giá trị của chúng và đổi logarit tự nhiên sang logarit thập phân thì ở 25^oC phương trình Nec thành :

$$E = E^o_{O_x/Kh} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a^p_{O_x} a^m_{H^+}}{a^q_{Kh}} \qquad (5.3)$$

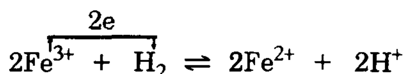
Trong thực tế không thể xác định được giá trị tuyệt đối thế oxi hóa của một cặp oxi hóa khử liên hợp mà chỉ xác định được giá trị tương đối của nó so với thế của một cặp khác. Để xác định thế tiêu chuẩn của các cặp oxi hóa khử liên hợp, ta chuẩn bị dung dịch có hoạt độ của chất oxi hóa và của chất khử, nếu có H^+ tham gia thì cả nồng độ của ion H^+ đều bằng 1 mol/l rồi so sánh thế của hệ dung dịch này với thế của cặp hidro $2H^+/H_2$ với qui ước thế tiêu chuẩn của cặp hidro bằng "0".

Thí dụ, muốn xác định thế tiêu chuẩn của cặp Fe^{3+}/Fe^{2+} ($E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$) ta đo thế hiệu giữa cực platin nhúng vào dung dịch hỗn hợp $FeCl_3$ và $FeCl_2$ có nồng độ bằng nhau và đều bằng 1 mol/l (để đơn giản coi f = 1 nên hoạt độ được thay bằng nồng độ) và cực hidro gồm có một cực platin phủ một lớp muội platin nhúng trong dung dịch HCl 1 mol/l bão hòa khí hidro ở áp suất 1 atm. Trong trường hợp này thế hiệu đo được là 0,77 V tức là :

$$E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E^o_{2H^+/H_2} = 0,77 \text{ V}$$

Với qui ước $E^{o}_{2H^{+}/H_2} = 0$ nên $E^{o}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0,77V$

Dấu + chỉ rằng thế của cặp Fe^{3+}/Fe^{2+} lớn hơn thế của cặp $2H^{+}/H_2$ vì Fe^{3+} oxi hóa H_2 theo phản ứng

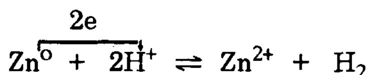


$$2Fe^{3+} + H_2 \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + 2H^{+}$$

tức là electron chuyển từ cực bên cặp $2H^{+}/H_2$ sang cực bên cặp Fe^{3+}/Fe^{2+}.

Cũng đo như cách trên ta được $E^{o}_{Zn^{2+}/Zn^{o}} = -0,76$ V

Dấu – chỉ rằng thế của cặp Zn^{2+}/Zn^{o} bé hơn thế của cặp $2H^{+}/H_2$ vì H^{+} oxi hóa Zn^{o} theo phản ứng



$$Zn^{o} + 2H^{+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + H_2$$

tức là electron chuyển từ bên cặp Zn^{2+}/Zn^{o} sang cặp $2H^{+}/H_2$.

Trong các sách, đặc biệt là trong các sách tra cứu về hóa phân tích, người ta thường cho sẵn giá trị thế tiêu chuẩn (E^{o}) của các cặp oxi hóa khử liên hợp. Dựa vào giá trị E^{o} của các cặp oxi hóa khử liên hợp ta có thể so sánh cường độ chất oxi hóa và chất khử của cặp ấy với các cặp khác, từ đó mà có thể dự đoán được phản ứng oxi hóa khử có thể xảy ra được không.

Thí dụ, căn cứ vào giá trị $E^{o}_{Cl_2/2Cl^{-}} = +1,36V$ và $E^{o}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77V$ thì Cl_2 là chất oxi hóa mạnh hơn Fe^{3+}, nhưng Fe^{2+} lại là chất khử mạnh hơn Cl^{-}, nên Cl_2 sẽ oxi hóa Fe^{2+} thành Fe^{3+}

5.3. Những yếu tố ảnh hưởng đến thế oxi hóa khử, thế oxi hóa khử tiêu chuẩn điều kiện

Trong thực tế chất oxi hóa và chất khử của một cặp oxi hóa khử liên hợp thường tham gia phản ứng phụ với các chất

có mặt trong dung dịch như phản ứng kết tủa, phản ứng tạo phức, phản ứng axit bazơ ...

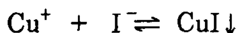
Trong điều kiện này, để đánh giá đúng cường độ chất oxi hóa và chất khử ta dùng thế oxi hóa khử điều kiện. Từ giá trị thế tiêu chuẩn E^o ghi trong các sách, ta có thể tính được giá trị thế tiêu chuẩn điều kiện ($E^{o'}$) của các cặp oxi hóa khử ở điều kiện thí nghiệm xác định.

Sau đây ta tính $E^{o'}$ trong một số trường hợp cụ thể.

Thí dụ 1 : Tính thế oxi hóa khử tiêu chuẩn điều kiện của cặp Cu^{2+}/Cu^+ khi có mặt I^-. Cho $T_{CuI} = 10^{-12}$ và $E^o_{Cu^{2+}/Cu^+} =$ 0,17 V

Trong dung dịch có các cân bằng sau :


$$Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^+$$


$$Cu^+ + I^- \rightleftharpoons CuI\downarrow$$


$$Cu^{2+} + e + I^- \rightleftharpoons CuI\downarrow$$

Ta có : $$E = E^o_{Cu^{2+}/Cu^+} + 0{,}059 \lg \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]} \qquad (1)$$

Khi có I^- thì

$$E = E^{o'}_{Cu^{2+}/Cu^+} + 0{,}059 \lg [Cu^{2+}][I^-]$$

Vì $$T_{CuI} = [Cu^+][I^-] \rightarrow [I^-] = \frac{T_{CuI}}{[Cu^+]}$$

nên ta có : $$E = E^{o'}_{Cu^{2+}/Cu^+} + 0{,}059 \lg \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]} . T_{CuI} \qquad (2)$$

Từ (1) và (2) ta có :

$$E^o_{Cu^{2+}/Cu^+} + 0{,}059 \lg \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]} = E^{o'}_{Cu^{2+}/Cu^+} + 0{,}059 \lg \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]} + 0{,}059 \lg T_{CuI}$$

Vậy : $$E^{o'}_{Cu^{2+}/Cu^+} = E^o_{Cu^{2+}/Cu^+} - 0{,}059 \lg T_{CuI}$$

Thay giá trị $E^{o}_{Cu^{2+}/Cu^{+}} = 0{,}17V$ và $T_{CuI} = 10^{-12}$ ta được

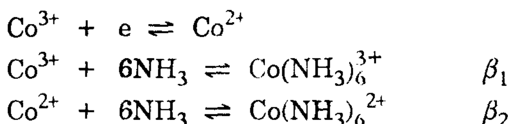
$$E^{o'}_{Cu^{2+}/Cu^{+}} = 0{,}17 - 0{,}059 \lg 10^{-12} = 0{,}86V$$

Như vậy khi có mặt I^- thế tiêu chuẩn của cặp Cu^{2+}/Cu^{+} chuyển thành thế tiêu chuẩn điều kiện có giá trị cao hơn hẳn (0,86V).

Thí dụ 2 : Tính thế oxi hóa khử tiêu chuẩn điều kiện của cặp Co^{3+}/Co^{2+} khi có mặt NH_3.

Cho hằng số bền tổng cộng của phức $Co(NH_3)_6^{3+}$ là $\beta_1 = 10^{35,21}$ hằng số bền của phức $Co(NH_3)_6^{2+}$ là $\beta_2 = 10^{4,39}$; $E^{o}_{Co^{3+}/Co^{2+}} = 1{,}84V$.

Trong dung dịch có cân bằng :



$$Co^{3+} + e \rightleftharpoons Co^{2+}$$
$$Co^{3+} + 6NH_3 \rightleftharpoons Co(NH_3)_6^{3+} \qquad \beta_1$$
$$Co^{2+} + 6NH_3 \rightleftharpoons Co(NH_3)_6^{2+} \qquad \beta_2$$

Phản ứng oxi hóa khử khi có mặt NH_3



$$Co(NH_3)_6^{3+} + e \rightleftharpoons Co(NH_3)_6^{2+}$$

$$\text{Ta có : } E = E^{o}_{Co^{3+}/Co^{2+}} + 0{,}059 \lg \frac{[Co^{3+}]}{[Co^{2+}]} \qquad (1)$$

Khi có mặt NH_3 thì :

$$E = E^{o'}_{Co^{3+}/Co^{2+}} + 0{,}059 \lg \frac{[Co(NH_3)_6^{3+}]}{[Co(NH_3)_6^{2+}]}$$

Ta có
$$\left.\begin{aligned} \beta_1 &= \frac{[Co(NH_3)_6^{3+}]}{[Co^{3+}][(NH_3)]^6} \\ \beta_2 &= \frac{[Co(NH_3)_6^{2+}]}{[Co^{2+}][(NH_3)]^6} \end{aligned}\right\} \longrightarrow \frac{[Co(NH_3)_6^{3+}]}{[Co(NH_3)_6^{2+}]} = \frac{\beta_1}{\beta_2} \cdot \frac{[Co^{3+}]}{[Co^{2+}]}$$

Nên : $E = E^{o'}_{Co^{3+}/Co^{2+}} + 0,059 \lg \dfrac{[Co^{3+}]}{[Co^{2+}]} \cdot \dfrac{\beta_1}{\beta_2}$ (2)

Từ (1) và (2) ta có :

$$E^{o'}_{Co^{3+}/Co^{2+}} + 0,059\lg \frac{[Co^{3+}]}{[Co^{2+}]} + 0,059\lg \frac{\beta_1}{\beta_2} = E^{o}_{Co^{3+}/Co^{2+}} + 0,059\lg \frac{[Co^{3+}]}{[Co^{2+}]}$$

Vậy : $E^{o'}_{Co^{3+}/Co^{2+}} = E^{o}_{Co^{3+}/Co^{2+}} + 0,059\lg \dfrac{\beta_2}{\beta_1}$

Thay giá trị β_1 và β_2 vào ta tính được giá trị $E^{o'}$

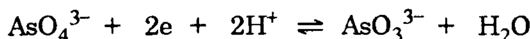
$$E^{o'}_{Co^{3+}/Co^{2+}} = 1,84 + 0,059 \lg \frac{10^{4,39}}{10^{35,21}} = 0,05V$$

Vậy khi có mặt NH_3 do Co^{3+} và Co^{2+} tạo phức với NH_3 có độ bền khác nhau nên thế tiêu chuẩn điều kiện giảm xuống chỉ còn 0,05V.

Thí dụ 3. Đối với những phản ứng oxi hóa khử có ion H^+ tham gia thì E^o của những cặp oxi hóa khử loại này được xác định khi $[H^+] = 1$ (pH = 0). Nếu thực hiện phản ứng ở pH ≠ 0, thì do ảnh hưởng của ion H^+ ta phải dùng thế điều kiện $E^{o'}$.

Chẳng hạn, thế tiêu chuẩn của cặp AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-} được ghi trong các sách là thế đo được khi pH = 0. Nếu thực hiện phản ứng ở pH ≠ 0 thì do ảnh hưởng của pH đến cường độ oxi hóa khử của các chất nên phải dùng thế điều kiện ($E^{o'}$).

Phản ứng oxi hóa khử AsO_4^{3-}



$$AsO_4^{3-} + 2e + 2H^+ \rightleftharpoons AsO_3^{3-} + H_2O$$

Ta có $E = E^{o}_{AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}} + \dfrac{0,059}{2} \lg \dfrac{[AsO_4^{3-}][H^+]^2}{[AsO_3^{3-}]}$

Nếu ở điều kiện $[AsO_4^{3-}] = [AsO_3^{3-}] = 1$ và pH ≠ 0.

thì :

$$E^{o'} = E^{o}_{AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}} + \frac{0,059}{2} \lg [H^+]^2$$

$$E^{o'} = E^{o}_{AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}} - 0,059 \text{ pH}.$$

Giả sử ở pH = 8 thì

$$E^{o'} = 0,57 - 0,059 \times 8 = 0,098 \text{ V}$$

Vậy ở pH = 8, thế tiêu chuẩn điều kiện của cặp AsO_4^{3-} $/AsO_3^{3-}$ chỉ còn 0,098V, trong điều kiện đó tính oxi hóa của AsO_4^{3-} giảm về tính khử của AsO_3^{3-} tăng.

5.4. Thế của dung dịch hỗn hợp gồm chất oxi hóa và chất khử liên hợp – dung dịch đệm thế

Thế của dung dịch của một cặp oxi hóa khử liên hợp (như Fe^{3+}/Fe^{2+} ; MnO_4^-, H^+/Mn^{2+} ; $Cr_2O_7^{2-}$, H^+/Cr^{3+} ...) thay đổi rất ít khi tăng nồng độ chất oxi hóa hay chất khử của hệ lên nhiều lần. Loại dung dịch này được gọi là dung dịch đệm thế, giống như dung dịch hỗn hợp của cặp axit bazơ liên hợp là dung dịch đệm pH.

Thí dụ, thế oxi hóa của dung dịch hỗn hợp Fe^{3+} và Fe^{2+} đều có nồng độ 1 mol/l :

$$E = E^{o}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,059\lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$E = 0,77 + 0,059 \lg \frac{1}{1} = 0,77\text{V}$$

Nếu thêm vào 1 lít dung dịch đó 0,5 mol Fe^{2+} thì :

$$[Fe^{2+}] = 1 + 0,5 = 1,5 \text{ mol/l}$$

$$[Fe^{3+}] = 1 \text{ mol/l}$$

Thế của dung dịch lúc này là :

$$E = 0,77 + 0,059 \lg \frac{1}{1,5} = 0,76 \text{ V}$$

Nếu thêm vào 1 lít dung dịch trên 0,5 mol Fe^{3+} thì

$$[Fe^{2+}] = 1 \text{ mol/l}$$

$$[Fe^{3+}] = 1 + 0,5 = 1,5 \text{ mol/l}$$

Ta có : $E = 0,77 + 0,059 \lg \frac{1,5}{1} = 0,78V$

Như vậy khi tăng nồng độ chất oxi hóa hay chất khử lên gấp rưỡi thì thế cũng chỉ thay đổi 0,01V.

5.5. Thế oxi hóa của dung dịch hỗn hợp gồm chất oxi hóa và chất khử của hai cặp oxi hóa khử khác nhau

Thí dụ : Tính thế oxi hóa của dung dịch hỗn hợp gồm Ce^{4+} (chất oxi hóa của cặp (Ce^{4+}/Ce^{3+}) và Fe^{2+} (chất khử của cặp Fe^{3+}/Fe^{2+}) trong các trường hợp sau :

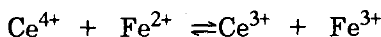
a) $C_{Ce^{4+}} = 9 \,.\, 10^{-2}$ mol/l, $C_{Fe^{2+}} = 10^{-1}$ mol/l

b) $C_{Ce^{4+}} = C_{Fe^{2+}} = 10^{-1}$ mol/l

c) $C_{Ce^{4+}} = 1,1 \,.\, 10^{-1}$ mol/l ; $C_{Fe^{2+}} = 10^{-1}$ mol/l

Cho biết : $E^{o}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = 1,55V$ và $E^{o}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77V$.

Thế tiêu chuẩn của hai cặp này khác nhau rất nhiều nên Ce^{4+} là chất oxi hóa mạnh và Fe^{2+} là chất khử mạnh, nên khi trộn chúng với nhau sẽ xảy ra phản ứng.



$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Ce^{3+} + Fe^{3+}$$

a) Vì $C_{Fe^{2+}} > C_{Ce^{4+}}$ nên sau phản ứng Fe^{2+} còn dư và

$$[Fe^{2+}] = 10^{-1} - 9 \,.\, 10^{-2} = 10^{-2} \text{ mol/l}$$

và : $$[Fe^{3+}] = 9.10^{-2} \text{ mol/l}$$

Thế của dung dịch trong trường hợp này tính theo cặp nào cũng được, nhưng thường tính theo cặp nào tính được nồng độ dễ

dàng hơn sẽ thuận lợi và ngắn ngọn. Trường hợp này ta tính thế của dung dịch theo cặp Fe^{3+}/Fe^{2+}.

$$E = E^{o}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,059lg\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$E = 0,77 + 0,059\ lg\frac{9.10^{-2}}{10^{-2}} = 0,8V$$

b) Vì $C_{Fe^{2+}} = C_{Ce^{4+}}$ nên theo phản ứng trên phản ứng xảy ra vừa đủ, nên do đó :

$$[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}]$$
$$[Fe^{2+}] = Ce^{4+}$$

Tính thế theo cặp Fe^{3+}/Fe^{2+}

$$E = E^{o}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,059\ lg\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Cũng có thể tính theo cặp Ce^{4+}/Ce^{3+} :

$$E = E^{o}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} + 0,059\ lg\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$$

Cộng hai vế của 2 phương trình :

$$2E = E^{o}_{Fe^{3+}/Fe^{3+}} + E^{o}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} + 0,059lg\frac{[Fe^{3+}][Ce^{4+}]}{[Fe^{2+}][Ce^{3+}]}$$

Vì : $[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}]$ và $[Fe^{2+}] = [Ce^{4+}]$

nên : $$lg\frac{[Fe^{3+}][Ce^{4+}]}{[Fe^{2+}][Ce^{3+}]} = 0$$

Vậy : $$E = \frac{E^{o}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + E^{o}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}}{2} = \frac{0,77 + 1,55}{2} = 1,16\ V$$

c) Vì $Ce^{4+} > Fe^{2+}$ nên sau khi phản ứng Ce^{4+} còn dư, trường hợp này ta tính thế của hệ theo cặp Ce^{4+}/Ce^{3+} vì tính nồng độ Ce^{4+} và Ce^{3+} dễ dàng hơn :

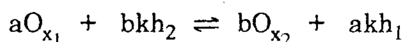
$$[Ce^{4+}] = 1,1.10^{-1} - 10^{-1} = 10^{-2} \text{ mol/l}$$
$$[Ce^{3+}] = 10^{-1} \text{ mol/l.}$$

$$E = 1,55 + 0,059 \lg \frac{10^{-2}}{10^{-1}} = 1,56V$$

Chú ý : Trong phép tính toán trên ta coi phản ứng giữa chất oxi hóa và chất khử của hai hệ xảy ra hoàn toàn bởi vì hằng số cân bằng của phản ứng này khá lớn (xem cách tính hằng số cân bằng của phản ứng oxi hóa khử ở mục 5.6).

5.6. Hằng số cân bằng của phản ứng oxi hóa khử

Giả sử có phản ứng oxi hóa khử :



$$aO_{x_1} + bkh_2 \rightleftharpoons bO_{x_2} + akh_1$$

Trong đó : O_{x_1} và kh_1 là cặp oxi hóa khử liên hợp thứ 1

O_{x2} và kh_2 là cặp oxi hóa khử liên hợp thứ 2

Hằng số cân bằng của phản ứng trên là :

$$K = \frac{[kh_1]^a[O_{x_2}]^b}{[kh_2]^b[O_{x_1}]^a}$$

Nửa phản ứng đối với cặp 1 : $aO_{x_1} + ne \rightleftharpoons akh_1$

Nửa phản ứng đối với cặp 2 : $bkh_2 - ne \rightleftharpoons bO_{x_2}$

Khi phản ứng trên đạt tới trạng thái cân bằng thì ta tính thế như sau :

Tính theo cặp 1. $E = E^o_{ox_1/kh_1} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[O_{x_1}]^a}{[kh_1]^a}$

Tính theo cặp 2. $E = E^o_{ox_2/kh_2} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[O_{x_2}]^b}{[kh_2]^b}$

Ta có :

$$E^o_{ox_1/kh_1} + \frac{0,059}{n}\lg\frac{[O_{x_1}]^a}{[kh_1]^a} = E^o_{ox_2/kh_2} + \frac{0,059}{n}\lg\frac{[O_{x_2}]^b}{[kh_2]^b}$$

$$E^o_{ox_1/kh_1} - E^o_{ox_2/kh_2} = \frac{0,059}{n}\lg\underbrace{\frac{[O_{x_2}]^b[kh_1]^a}{[O_{x_1}]^a[kh_2]^b}}_{K}$$

Vậy : $$\lg K = \frac{n(E^o_{O_{x_1}/kh_1} - E^o_{O_{x_2}/kh_2})}{0,059}$$

hay : $$K = 10^{\frac{n(E^o_1 - E^o_2)}{0,059}} \qquad (5.4)$$

Thí dụ 1. Tính hằng số cân bằng của phản ứng giữa Ce^{4+} và Fe^{2+}.

Cho $E^o_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = 1,55V$ và $E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77V$



$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Ce^{3+} + Fe^{3+}$$

Áp dụng công thức (5.4) ta có :

$$K = 10^{\frac{1,55 - 0,77}{0,059}} = 10^{13,4}$$

Phản ứng có giá trị hằng số K rất lớn nên có thể coi phản ứng xảy ra hoàn toàn. Để thấy được mức độ hoàn toàn của phản ứng này ta hãy tính tỉ số $\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$ và $\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$. Khi đổ Vml dung dịch Ce^{4+} vào Vml dung dịch Fe^{2+} có cùng nồng độ. Như vậy số mol của 2 ion Ce^{4+} và Fe^{2+} ban đầu như nhau. Khi cân bằng ta có :

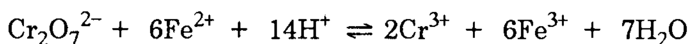
$[Fe^{2+}] = [Ce^{4+}]$ và $[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}]$. Do đó :

$$K = \frac{[Fe^{3+}][Ce^{3+}]}{[Fe^{2+}][Ce^{4+}]} = \left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right)^2 = \left(\frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}\right)^2 = 10^{13,4}$$

Suy ra : $$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]} = \sqrt{10^{13,4}} = 10^{6,7}$$

Như vậy sau khi phản ứng kết thúc, lượng Fe^{2+} chỉ còn khoảng một phần triệu lượng ban đầu, có thể coi phản ứng đã xảy ra hoàn toàn.

Thí dụ 2. Tính hằng số cân bằng của phản ứng giữa $Cr_2O_7{}^{2-}$ và Fe^{2+} trong môi trường axit. Cho $E^o_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} = 1,36V$; $E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77V$.



$$Cr_2O_7{}^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

Áp dụng công thức (5.4) ta có : $K = 10^{\frac{6(1,36 - 0,77)}{0,059}} \approx 10^{61}$.

Hằng số có giá trị rất lớn nên phản ứng này xảy ra hoàn toàn. Giả sử trộn Vml dung dịch $Cr_2O_7{}^{2-}$ có nồng độ $\frac{C}{6}$ mol/l với Vml dung dịch Fe^{2+} có nồng độ C mol/l. Như vậy trong dung dịch số mol Fe^{2+} gấp 6 lần số mol $Cr_2O_7{}^{2-}$. Do đó theo phản ứng trên 2 ion này phản ứng với nhau vừa hết. Giả sử khi kết thúc phản ứng nồng độ ion H^+ trong dung dịch là 1 mol/l. Khi phản ứng kết thúc thì :

$$[Fe^{3+}] = 3[Cr^{3+}]$$

$[Fe^{2+}] = 6[Cr_2O_7^{2-}]$. Vì $[H^+] = 1$ mol/l nên :

$$K = \frac{[Cr^{3+}]^2[Fe^{3+}]^6}{[Cr_2O_7^{2-}][Fe^{2+}]^6} = \frac{([Fe^{3+}]/3)^2[Fe^{3+}]^6}{\frac{[Fe^{2+}]}{6}.[Fe^{2+}]^6} ;$$

$$K = \frac{2}{3}[Fe^{3+}] \cdot \left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right)^7$$

Giả sử nồng độ ban đầu của Fe^{2+} là C = 0,1 mol/l vì K rất lớn, phản ứng xảy ra hoàn toàn nên có thể coi $[Fe^{3+}] = 10^{-1}$ mol/l.

$$K = \frac{2}{3}10^{-1}\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right)^7 = 10^{61} \;;$$

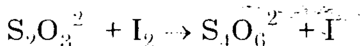
$$\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right)^7 = \frac{10^{61} \times 3}{2 \,.\, 10^{-1}} = 10^{62,16}$$

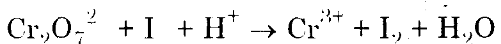
Vậy : $$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \sqrt[7]{10^{62,16}} = 10^{8,88}$$

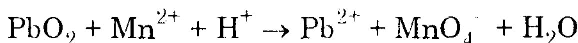
Như vậy sau khi kết thúc phản ứng, lượng Fe^{2+} còn lại trong dung dịch chỉ bằng một phần ngàn triệu lượng Fe^{2+} ban đầu, tức là phản ứng xảy ra hoàn toàn.

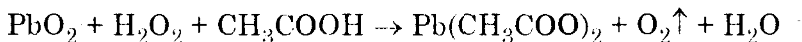
CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

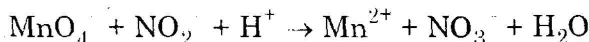
5.1. Cân bằng phương trình các phản ứng oxi hoá khử. Chỉ rõ chất oxi hoá, chất khử, quá trình oxi hoá, quá trình khử; các cặp oxi hoá khử.

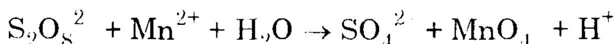

$$S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + I^-$$

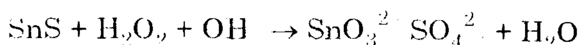

$$Cr_2O_7^{2-} + I^- + H^+ \rightarrow Cr^{3+} + I_2 + H_2O$$

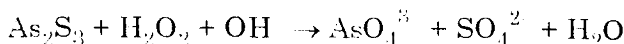

$$PbO_2 + Mn^{2+} + H^+ \rightarrow Pb^{2+} + MnO_4^- + H_2O$$


$$PbO_2 + H_2O_2 + CH_3COOH \rightarrow Pb(CH_3COO)_2 + O_2\uparrow + H_2O$$

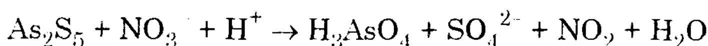

$$MnO_4^- + NO_2^- + H^+ \rightarrow Mn^{2+} + NO_3^- + H_2O$$


$$S_2O_8^{2-} + Mn^{2+} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + MnO_4^- + H^+$$


$$SnS + H_2O_2 + OH^- \rightarrow SnO_3^{2-} + SO_4^{2-} + H_2O$$

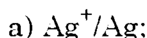

$$As_2S_3 + H_2O_2 + OH^- \rightarrow AsO_4^{3-} + SO_4^{2-} + H_2O$$

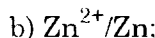

$$As_2S_3 + NO_3^- + H^+ \rightarrow H_3AsO_4 + SO_4^{2-} + NO_2 + H_2O$$

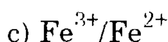

$$As_2S_5 + NO_3^- + H^+ \rightarrow H_3AsO_4 + SO_4^{2-} + NO_2 + H_2O$$

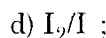

$$Sb_2S_3 + NO_3^- + H^+ \rightarrow HSbO_3 + SO_4^{2-} + NO_2 + H_2O$$

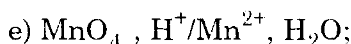
5.2. Viết phương trình Nec cho hệ oxi hoá khử sau (ở 25°C và bỏ qua hệ số hoạt độ)


a) Ag^+/Ag;

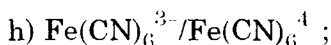

b) Zn^{2+}/Zn;

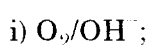

c) Fe^{3+}/Fe^{2+}

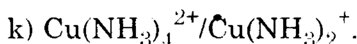

d) I_2/I^-;


e) $MnO_4^-, H^+/Mn^{2+}, H_2O$;


g) $PbO_2, H^+/Pb^{2+}, H_2O$;


h) $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$;

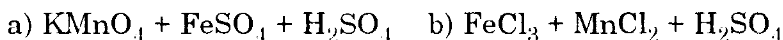
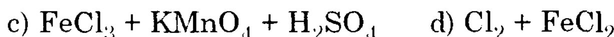

i) O_2/OH^-;


k) $Cu(NH_3)_4^{2+}/Cu(NH_3)_2^+$.

5.3. Cho $E^o_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1{,}51V$; $E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}77V$; $E^o_{Cl_2/2Cl^-} = 1{,}36V$. Hãy suy đoán chiều các phản ứng có thể xảy ra trong các hệ sau:

a) $KMnO_4 + FeSO_4 + H_2SO_4$ b) $FeCl_3 + MnCl_2 + H_2SO_4$

c) $FeCl_3 + KMnO_4 + H_2SO_4$ d) $Cl_2 + FeCl_2$

5.4. Tính thế oxi hoá khử tiêu chuẩn điều kiện của cặp Fe(III)/Fe(II) trong dung dịch có dư F^- để tạo phức FeF_6^{3-} có hằng số bền tổng cộng $\beta_{1,6} = 10^{16,1}$. Biết $E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}77V$.

5.5. Tính thế oxi hoá khử tiêu chuẩn điều kiện của cặp Co(III)/Co(II) trong điều kiện có dư NH_3 để tạo thành các phức

$Co(NH_3)_6^{3+}$ ($\beta_{1,6} = 10^{35,21}$) và $Co(NH_3)_6^{2+}$ ($\beta_{1,6} = 10^{4,4}$). Biết $E^o_{Co^{3+}/Co^{2+}} = 1,84V$.

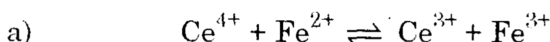
5.6. Thế oxi hoá khử tiêu chuẩn của cặp Zn^{2+}/Zn^o là –0,76V. Thế oxi hoá khử tiêu chuẩn điều kiện của cặp khi có dư NH_3 để tạo phức $Zn(NH_3)_4^{2+}$ là $E'_0 = -1,0V$. Tính hằng số bền tổng cộng $\beta_{1,4}$ của phức.

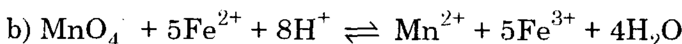
5.7. Thế oxi hoá khử tiêu chuẩn của cặp Cu^{2+}/Cu^+ là $E_o = +0,153V$. Thế oxi hoá khử tiêu chuẩn điều kiện của cặp đó khi có dư SCN^- để tạo kết tủa CuSCN ↓ là $E'_0 = 0,998V$. Tính tích số tan T_{CuSCN}.

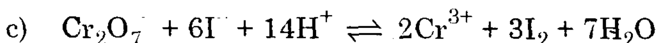
5.8. Giải thích tại sao Ag kim loại không tác dụng với HCl nhưng lại tác dụng được với HI, giải phóng ra khí H_2.

Cho biết $E^o_{Ag^+/Ag} = +0,8V$; $T_{AgCl} = 10^{-9,75}$; $T_{AgI} = 10^{-16}$

5.9. Tính hằng số cân bằng của các phản ứng sau:


a) $Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Ce^{3+} + Fe^{3+}$


b) $MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$


c) $Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O$

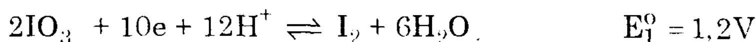
trong dung dịch có nồng độ cân bằng của ion H^+ là 1M.

Cho biết: $E^o_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = 1,55V$; $E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77V$;

$E^o_{MnO_4^-,H^+/Mn^{2+},H_2O} = 1,51V$;

$E^o_{Cr_2O_7^{2-},H^+/Cr^{3+},H_2O} = 1,36V$; $E^o_{I_2/I^-} = 0,54V$.

5.10. Thế oxi hoá khử tiêu chuẩn của các hệ sau là:


$$2IO_3^- + 10e + 12H^+ \rightleftharpoons I_2 + 6H_2O \qquad E_1^o = 1,2V$$


$$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^- \qquad E_2^o = 0,54V$$

Tính hằng số cân bằng của phản ứng giữa IO_3^- và I^- trong dung dịch có: a) pH = 6 và b) pH = 1.

5.11. Tính hằng số cân bằng của phản ứng giữa Cu^{2+} và I^- trong dung dịch có dư KI để kết tủa CuI ($T_{CuI} = 10^{-12}$).

Cho biết: $E^o_{Cu^{2+}/Cu^+} = +0,153V$ và $E^o_{I_2/I^-} = +0,54V$.

5.12. Tính thế oxi hoá khử của dung dịch hỗn hợp:

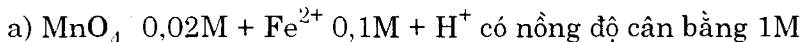

a) Ce^{4+} 0,01M + Fe^{2+} 0,1M

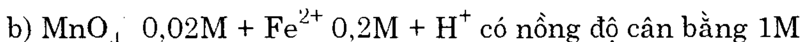

b) Ce^{4+} 0,1M + Fe^{2+} 0,1M


c) Ce^{4+} 0,11M + Fe^{2+} 0,1M

Biết: $E^o_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = 1,44V$ và $E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,68V$.

5.13. Cho dung dịch hỗn hợp:

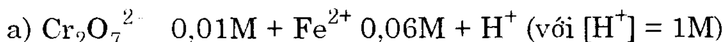

a) MnO_4^- 0,02M + Fe^{2+} 0,1M + H^+ có nồng độ cân bằng 1M

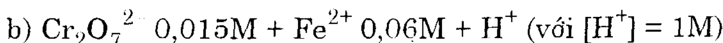

b) MnO_4^- 0,02M + Fe^{2+} 0,2M + H^+ có nồng độ cân bằng 1M

- Tính thế oxi hoá khử của dung dịch.
- Tính tỉ số $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$ và $[Fe^{2+}]$ trong dung dịch hỗn hợp (a).

Cho: $E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77V$ và $E^o_{MnO_4^-,H^+/Mn^{2+},H_2O} = 1,51V$.

5.14. Tính thế oxi hoá khử của dung dịch hỗn hợp:


a) $Cr_2O_7^{2-}$ 0,01M + Fe^{2+} 0,06M + H^+ (với $[H^+]$ = 1M)


b) $Cr_2O_7^{2-}$ 0,015M + Fe^{2+} 0,06M + H^+ (với $[H^+]$ = 1M)

Tính nồng độ cân bằng của $Cr_2O_7^{2-}$, Fe^{2+}, Fe^{3+} và Cr^{3+} trong dung dịch hỗn hợp (a).

Cho: $E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77V$ và $E^o_{Cr_2O_7^{2-},H^+/Cr^{3+},H_2O} = 1,36V$.

5.15. Tính thế oxi hoá khử của dung dịch hỗn hợp:

MnO_4^- 0,01M + Fe^{2+} 0,05M + Fe^{3+} 0,1M + H^+ (với $[H^+] = 1M$).

Cho: $E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77V$ và $E^o_{MnO_4^-,H^+/Mn^{2+},H_2O} = 1,51V$.

Phần thứ hai

MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP ĐỊNH LƯỢNG HÓA HỌC

Chương I

PHÂN TÍCH THỂ TÍCH

1.1. Nguyên tắc của phân tích thể tích

Phân tích thể tích là phương pháp phân tích định lượng dựa trên sự đo thể tích của dung dịch thuốc thử đã biết chính xác nồng độ (gọi là dung dịch chuẩn) cần dùng để phản ứng hết với chất cần xác định (gọi là chất định phân) có trong dung dịch cần phân tích. Dựa vào thể tích và nồng độ của dung dịch chuẩn đã dùng để tính ra hàm lượng chất cần xác định có trong dung dịch phân tích.

Để tiến hành phân tích, ta làm như sau : Lấy dung dịch phân tích vào bình nón sạch, thêm chất chỉ thị thích hợp, rồi thêm từ từ dung dịch chuẩn từ buret vào dung dịch định phân, quá trình đó gọi là sự chuẩn độ. Thời điểm lượng thuốc thử thêm vào vừa đủ tác dụng toàn bộ chất định phân gọi là điểm tương đương. Để nhận biết điểm tương đương, người ta dùng những chất gây ra sự biến đổi có thể quan sát được ở sát điểm tương đương như sự thay đổi màu sắc của dung dịch, sự xuất hiện kết tủa ... Những chất như vậy được gọi là chất chỉ thị. Tại thời điểm mà ta quan sát thấy sự biến đổi màu dung dịch thì ngừng chuẩn độ, thời điểm đó gọi là điểm cuối chuẩn độ. Thông thường điểm cuối chuẩn độ không trùng với điểm tương

đương vì ta khó tìm được chất chỉ thị gây ra sự thay đổi đúng tại điểm tương đương. Vì vậy phép chuẩn độ thường mắc phải sai số.

1.2. Các yêu cầu đối với phản ứng dùng trong phân tích thể tích - phân loại các phương pháp phân tích thể tích

Các phản ứng hóa học được sử dụng trong phân tích thể tích phải thoả mãn các điều kiện sau đây :

- Chất định phân phải phản ứng hoàn toàn với thuốc thử theo một phản ứng nhất định.

- Phản ứng phải xảy ra nhanh và chọn lọc, nghĩa là thuốc thử chỉ tác dụng với chất định phân chứ không tác dụng với các chất khác có lẫn trong dung dịch phân tích.

- Phải có chất chỉ thị thích hợp để nhận ra điểm tương đương.

Vì phải thoả mãn các điều kiện trên, nên tuy số lượng các phản ứng hóa học rất nhiều, nhưng chỉ có một số hạn chế các phản ứng được sử dụng trong phân tích thể tích.

Người ta thường phân loại các phương pháp phân tích thể tích theo 2 cách :

- Phân loại theo bản chất của phản ứng chuẩn độ

a) Phương pháp axit - bazơ (phương pháp trung hòa)

Dựa trên phản ứng giữa các axit và bazơ để định lượng chúng.

b) Phương pháp kết tủa

Chủ yếu được dùng để định lượng các chất tạo được hợp chất ít tan. Tuy số phản ứng tạo thành kết tủa rất nhiều, nhưng số phản ứng thoả mãn các yêu cầu của phân tích thể tích rất ít, nên việc sử dụng phương pháp này trong định lượng bị hạn chế nhiều.

c) Phương pháp tạo phức

Sử dụng phản ứng tạo phức, chủ yếu giữa các ion kim loại và các phối tử để định lượng các cation kim loại và một số amion. Thuốc thử được sử dụng phổ biến nhất là các complexon.

d) Phương pháp oxy – hóa khử

Sử dụng phản ứng oxi hóa – khử để xác định nhiều nguyên tố đặc biệt là các nguyên tố chuyển tiếp và cả một số chất hữu cơ.

- Phân loại theo cách xác định điểm tương đương của quá trình chuẩn độ

a) Các phương pháp hóa học

Xác định điểm tương đương của quá trình chuẩn độ dựa vào sự biến đổi đột ngột các hiện tượng (màu sắc, xuất hiện kết tủa ...) quan sát được.

b) Các phương pháp hóa lí

Xác định điểm tương đương của quá trình chuẩn độ dựa vào sự biến đổi đột ngột các tín hiệu vật lí nào đó của dung dịch phân tích như điện thế của điện cực, độ dẫn điện, cường độ màu ...

1.3. Các cách chuẩn độ

Trong phân tích thể tích, người ta thường dùng các cách chuẩn độ sau :

1.3.1. Chuẩn độ trực tiếp

Cách chuẩn độ này được tiến hành như sau :

Nhỏ trực tiếp dung dịch chuẩn thuốc thử R vào dung dịch chất định phân X. R phản ứng với X chẳng hạn :



$$R + X = RX$$

Dựa vào thể tích dung dịch chuẩn và nồng độ của nó, để tính hàm lượng chất X.

1.3.2. Chuẩn độ ngược

Cách chuẩn độ này được dùng trong trường hợp phản ứng giữa R và X xảy ra chậm hoặc không tìm được chất chỉ thị thích hợp để xác định điểm tương đương. Nguyên tắc của cách chuẩn độ này như sau : Thêm một lượng chính xác và dư dung dịch chuẩn R vào dung dịch chất định phân X, tạo mọi điều kiện để R phản ứng hoàn toàn với X. Sau đó chuẩn độ lượng thuốc thử dư R bằng dung dịch chuẩn A thích hợp. Dựa vào thể tích và nồng độ của các dung dịch chuẩn R và A để tính hàm lượng chất X.

1.3.3. Chuẩn độ thay thế (còn gọi là chuẩn độ đẩy)

Nguyên tắc của cách chuẩn độ này như sau : Cho chất cần xác định X tác dụng với chất MY thích hợp để thực hiện phản ứng đẩy :



$$MY + X = MX + Y$$

Sau đó chuẩn độ Y bằng một dung dịch chuẩn R thích hợp. Dựa vào thể tích và nồng độ của dung dịch chuẩn R để tính hàm lượng chất X. Cách chuẩn độ này chỉ dùng khi không có phản ứng hoặc chất chỉ thị thích hợp cho việc chuẩn độ trực tiếp chất X.

1.3.4. Chuẩn độ gián tiếp

Nguyên tắc của cách chuẩn độ này như sau : Chuyển chất cần xác định X vào hợp chất chứa một ion hoặc một nguyên tố có thể xác định trực tiếp bằng thuốc thử và chất chỉ thị thích hợp.

1.4. Dụng cụ dùng trong phân tích thể tích

Các dụng cụ dùng trong phân tích thể tích chủ yếu là các dụng cụ đo thể tích như pipet, buret, bình định mức ... Việc mô tả tỷ mỷ cấu tạo và cách sử dụng các loại dụng cụ dùng trong phân tích thể tích được trình bày trong giáo trình thực tập, ở đây chỉ nêu nguyên tắc và cách sử dụng một vài thứ quan trọng nhất.

Buret là một ống thủy tinh dài, hình trụ, có chia độ, phần cuối ống là một vòi có khóa bằng thủy tinh mài nhám để điều khiển cho dung dịch đựng trong buret chảy ra theo ý muốn. Hình 11a và 1.1b trình bày các loại buret thường dùng trong các phòng thí nghiệm.

Pipet là dụng cụ được dùng để lấy một thể tích xác định và chính xác dung dịch. Có hai loại pipet là pipet chia độ và pipet có bầu (gọi là pipet thường). Pipet chia độ cũng được khắc độ (tương tự như buret), có nhiều loại pipet với thể tích khác nhau. Dùng pipet loại này có thể lấy được khá chính xác những thể tích khác nhau của chất lỏng. Tuy vậy, loại pipet này có thể tích dung dịch cần lấy kém chính xác hơn loại pipet thường. Đối với loại pipet thường, trên bầu pipet có in thể tích dung dịch mà pipet có thể lấy như 2 ml ; 5 ml ; 10 ml ; 20 ml ... Trên pipet có khắc một vạch ngấn có nghĩa là toàn bộ thể tích dung dịch trong pipet từ vạch ngấn đến hết là thể tích ghi trên bầu pipet. Có loại pipet khắc 2 vạch ngấn có nghĩa là thể tích dung dịch trong pipet giữa hai vạch ngấn là thể tích ghi trên bầu pipet. Trên hình 1.1 trình bày hình dạng 2 loại pipet (1.1c), giá cắm pipet (1.1d) và cách sử dụng pipet (1.1e).

Bình định mức thường dùng để pha chế các dung dịch có một thể tích xác định, chẳng hạn pha một dung dịch chuẩn từ chất gốc, để pha loãng các dung dịch đặc thành các dung dịch loãng, để hòa tan một mẫu phân tích thành dung dịch có thể

tích xác định. Thí dụ, muốn hòa tan a(g) mẫu thành 250 ml dung dịch rồi từ đó lấy dần những thể tích khác nhau xác định để làm các thí nghiệm. Trong phòng thí nghiệm có nhiều loại bình định mức có thể tích khác nhau. Thể tích ghi ở trên bình là thể tích dung dịch đựng trong bình cho tới vạch ngấn khắc trên cổ bình. Các loại bình định mức có dung tích: 5 ml ; 10 ml ; 15 ml ; 25 ml ; 50 ml ; 100 ml ; 2 l, 5 l, 10 l (hình 1.1f).

1.5. Kiểm tra thể tích của pipet, buret, bình định mức

Các dụng cụ đo thể tích dung dịch thường làm bằng thủy tinh, nên thể tích ghi trên các dụng cụ chỉ đúng ở nhiệt độ đã ghi trên dụng cụ. Nếu đo ở nhiệt độ khác nhiệt độ ghi trên dụng cụ thì thể tích dung dịch đo được sẽ sai khác một ít. Khi đó ta phải tiến hành hiệu chỉnh lại thể tích của dụng cụ đo trong điều kiện thí nghiệm.

Cách kiểm tra và hiệu chỉnh các dụng cụ đo thể tích.

Để kiểm tra thể tích của buret, ta rửa sạch buret, đổ vào đó nước cất hai lần, lấy vạch không. Chuẩn bị một cốc cân sạch, khô, có nắp đậy và cân trước khối lượng trên cân phân tích có độ chính xác 0,0001 gam. Lấy từ buret vào cốc cân 5 ml nước cất. Đậy nắp cốc cân và cân. Khối lượng của 5 ml nước cất là hiệu số khối lượng của hai lần cân (không có nước và có nước). Ghi khối lượng của 5 ml đầu. Sau đó lại làm đầy nước trong buret đến vạch O, lại lấy vào cốc cân 10 ml nước từ buret và xác định khối lượng như lần trước. Bằng cách tương tự tiếp tục cân 15, 20, 25 v.v... đến 50 ml nước chảy ra từ buret. Đo nhiệt độ của nước. Dùng bảng tra khối lượng riêng của nước ở nhiệt độ đó, từ các số liệu đó ta sẽ tính được thể tích chính xác bằng cách lấy khối lượng nước đã cân chia cho khối lượng riêng của nó. Thí dụ với 5 ml đầu ở 15°C cân được 5,052g, ở nhiệt độ đó khối lượng riêng của nước là 0,9979 thì số hiệu chỉnh là :

$$V_{hc} = V_{th} - V_{ghi} = (5,052 : 0,9979) - 5,00 = +0,063 \text{ ml}$$

Bằng cách tính toán tương tự ta xác định được V_{hc} đối với các khoảng thể tích của buret. Vẽ đường biểu diễn sự phụ thuộc của V_{hc} (ghi trên trục tung) vào thể tích dung dịch trên buret (ghi trên trục hoành). Đường biểu diễn đó được gọi là đường hiệu chỉnh. Dùng đường hiệu chỉnh đó có thể xác định được hệ số hiệu chỉnh đối với những thể tích bất kỳ nhận được khi dùng buret đó để chuẩn độ.

Dung tích của pipet cũng được kiểm tra tương tự như khi kiểm tra buret. Thí dụ, khi kiểm tra một pipet có thể tích ghi trên nó là 25 ml, cân lượng nước chảy ra ở $17^{o}C$ được 24,35g, khối lượng riêng của nước ở $17^{o}C$ là 0,99767. Thể tích thực của pipet là :

$$V_{th} = 24{,}35 : 0{,}99767 = 24{,}41 \text{ ml}$$

Sai số khi dùng pipet này để lấy 25 ml chất lỏng là :

$$\frac{25 - 24{,}41}{25} \times 100 = 2{,}36\%$$ sai số khá lớn.

Dung tích của bình định mức cũng được hiệu chỉnh tương tự như cách hiệu chỉnh dung tích pipet.

1.6. Chuẩn bị các dung dịch chuẩn

Dung dịch chuẩn (của một chất) là dung dịch đã biết chính xác nồng độ của chất trong dung dịch.

Dung dịch chuẩn có thể pha chế bằng cách cân một lượng cân chính xác hợp chất ban đầu dùng làm thuốc thử, hòa tan nó bằng một dung môi thích hợp đến một thể tích xác định. Từ lượng cân và thể tích dung dịch ta sẽ được dung dịch có nồng độ chính xác. Những chất có thể dùng để pha chế các dung dịch chuẩn như cách trên gọi là các chất gốc. Những chất gốc phải thoả mãn các điều kiện sau :

– Chất phải tinh khiết, độ tinh khiết của nó phải đạt mức "tinh khiết hóa học" hoặc ít nhất cũng thuộc loại "tinh khiết phân tích" (lượng tạp chất còn lẫn trong hóa chất không vượt quá 0,1%).

– Thành phần hóa học của chất phải ứng đúng với công thức kể cả nước kết tinh.

– Chất và dung dịch của nó phải bền, không bị phân hủy trong những điều kiện thường, không tác dụng với oxi, với CO_2 của không khí, không hút ẩm, bền với ánh sáng...

– Khối lượng phân tử hoặc nguyên tử của chất càng lớn càng tốt để giảm sai số khi cân chất chuẩn.

Các chất như $K_2Cr_2O_7$; $H_2C_2O_4.2H_2O$; Na_2CO_3, các kim loại Cu, Ag, Au tinh khiết hóa học hoặc tinh khiết phân tích là các chất gốc vì chúng thoả mãn các điều kiện trên.

Đa số các hóa chất không phải là chất gốc, để có dung dịch chuẩn của chúng, trước hết pha một dung dịch có nồng độ gần đúng, sau đó dùng một dung dịch chuẩn thích hợp để xác định chính xác nồng độ của nó.

1.7. Cách tính toán kết quả trong phân tích thể tích

Trước khi trình bày cách tính toán kết quả trong phân tích ta cần nắm vững cách ghi các số liệu thực nghiệm sao cho đúng và có nghĩa. Các con số phải ghi thế nào để con số cuối cùng là con số gần đúng, còn các con số trước là số chính xác. Tất nhiên tùy theo độ chính xác của dụng cụ đo mà ta lấy các số cho thích hợp. Thí dụ, ta cân một mẫu trên cân phân tích có độ chính xác tới hàng mg thì ta chỉ đọc tới con số thứ 4 sau dấu phẩy của hàng gam, chẳng hạn 7,2435 (g) đọc như vậy có nghĩa con số 5 cuối cùng là con số gần đúng, còn các con số 7,243 là những số chính xác. Khi chuẩn độ dùng buret có độ chính xác tới 0,1 ml, thì khi ghi kết quả chẳng hạn 15,12 ml có nghĩa là con số 2 là số gần đúng và con số 15,1 là số đúng, nếu viết thành 15,125 ml thì số ghi chẳng có nghĩa gì cả.

Các kết quả thu được khi tính toán ta cũng chỉ lấy những con số có nghĩa theo dụng cụ nào kém chính xác nhất. Thí dụ, cân trên cân phân tích có độ chính xác hàng mg được 0,5246 (g) mẫu, hòa

tan thành 100 ml bằng bình định mức có độ chính xác 0,1 ml, lấy 20 ml dung dịch bằng pipet có độ chính xác 0,01 ml, cho vào bình nón, rồi chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn 0,1N (dùng buret có độ chính xác 0,1 ml) thì dùng hết 15,15 ml. Tính % chất cần xác định có trong mẫu phân tích (với giả thiết đlg chất cần xác định là 20).

$$\%X = \frac{15,15 \times 0,1}{1000} \times \frac{100}{20} \times 20 \times \frac{100}{0,5246}$$

làm các phép tính nhân chia ta được : 28,879146016.

Nhưng nếu ta ghi kết quả là 28,879146016% thì thật là vô nghĩa. Trong các dụng cụ ta dùng thì buret và bình định mức có độ chính xác kém nhất, nên kết quả cuối cùng tính toán được ta chỉ được lấy theo độ chính xác đó, tức là kết quả cuối cùng chỉ được lấy 28,88%, trong đó con số 8 cuối cùng chỉ là số gần đúng.

Cách tính kết quả phân tích tùy thuộc vào yêu cầu biểu diễn kết quả. Kết quả có thể biểu diễn hàm lượng chất cần xác định dưới dạng nồng độ, khối lượng (khối lượng chất cần xác định có trong mẫu) : hàm lượng phần trăm theo khối lượng v.v...

Để tiện cho việc tính toán kết quả phân tích, người ta thường biểu diễn nồng độ dung dịch chuẩn bằng nồng độ đương lượng, còn trong các phòng thí nghiệm phục vụ sản xuất thường biểu diễn nồng độ dung dịch chuẩn dưới dạng độ chuẩn theo chất cần xác định.

Giả sử trong chuẩn độ trực tiếp ta lấy $V_x$ml dung dịch cần định phân đem chuẩn độ thì hết V_1ml dung dịch chuẩn có nồng độ đương lượng là N_1. Dung dịch chất cần định phân có nồng độ đương lượng là N_x thì :

Số mili đlg của chất chuẩn là V_1N_1.

Số mili đlg của chất định phân là V_xN_x.

Vì số mili đlg của 2 chất phản ứng với nhau bằng nhau nên ta có biểu thức :

$$V_1N_1 = V_xN_x$$

Từ đó suy ra :

$$N_x = \frac{V_1N_1}{V_X}$$

Nếu muốn biểu diễn nồng độ dưới dạng mol/l thì ta phải biết đlg của chất cần xác định trong phản ứng chuẩn độ. Đlg nhỏ hơn (hoặc lớn hơn) khối lượng mol bao nhiêu lần thì giá trị nồng độ mol/l lớn hơn (hoặc nhỏ hơn) nồng độ đương lượng bấy nhiêu lần.

Để tính hàm lượng chất cần xác định ra khối lượng hay phần trăm khối lượng ta làm như sau : Giả sử ta cân a(g) mẫu phân tích đem hòa tan thành dung dịch rồi định mức thành 250 ml dung dịch chẳng hạn, sau đó lấy ra 25 ml để chuẩn độ, cần tiến hành chuẩn độ 2 – 3 lần lấy kết quả trung bình. Gọi thể tích trung bình của 3 lần chuẩn độ là Vml dung dịch chuẩn có nồng độ đương lượng là N và đlg của chất cần xác định trong phản ứng chuẩn độ là $Đ_X$ thì khối lượng của chất cần xác định X có trong a(g) mẫu là :

$$m_X = \frac{VN}{1000} \cdot \frac{250}{25} \cdot Đ_X \ (g)$$

và hàm lượng phần trăm của chất X trong mẫu là :

$$\%X = \frac{VN}{1000} \cdot \frac{250}{25} \cdot Đ_X \frac{100}{a} \ (\%)$$

Nếu nồng độ dung dịch chuẩn biểu diễn bằng độ chuẩn theo chất cần định phân ($T_{A/x}$ g/ml) thì cách tính toán như sau :

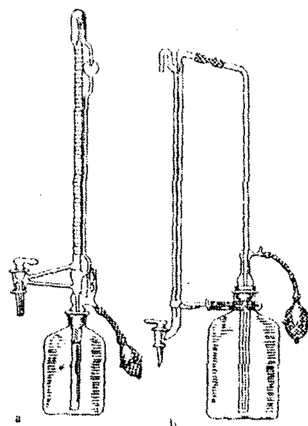
$$m_X = V.T_{A/X} \cdot \frac{250}{25} \ (g)$$

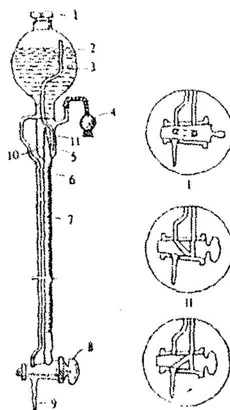
$$\%X = \frac{VT_{A/x} \cdot 250}{25} \cdot \frac{100}{a} \ (\%)$$

Trong phương pháp chuẩn độ ngược, giả sử ta thêm vào dung dịch phân tích một thể tích xác định ($V_A$ml) nhưng dư dung



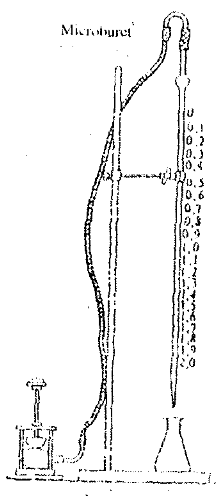
Các buret

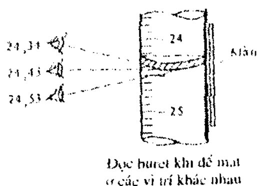




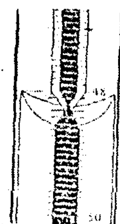
Các buret.

a,b - thiết bị tự động; c-buret bán vị tự động; 1-nút nhám; 2-bầu thủy tinh để dựng dung dịch chuẩn; 3-ống để xả dung dịch dư; 4-ống canxi clorua dựng đầy vôi sống và canxi clorua nung 5-bình chứa trung gian; 6-buret có dung lượng 5ml 9mỗi vạch chia 0,02ml); 7-ống tiền nạp nối 2 với buret 6; 8-khóa dẫn đôi; 9-đầu cuối buret; 10-mao quản tự động'định điểm không; 11-mao quản để xả dung dịch chuẩn thừa.

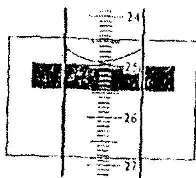




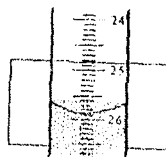
Đọc buret khi để mắt ở các vị trí khác nhau



Đọc trên buret có vạch màu
Đọc 48,21

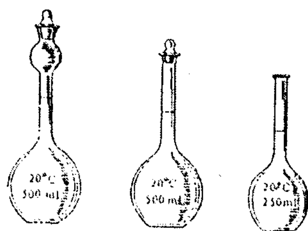


Đọc trên buret trên nền trắng có vạch đen. Trong buret đựng dung dịch trong suốt
Đọc 24,87ml

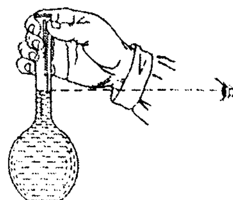


Đọc buret khi dung dịch không trong suốt, nguồn sáng đặt phía sau người quan sát
Đọc 25,62ml

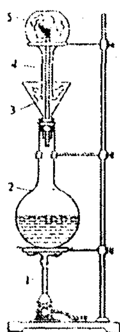
Hình 1.1. Một số buret, bình định mức. Cách sử dụng chúng



Các bình định mức



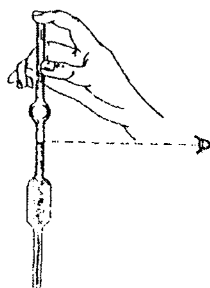
Sự quan sát khi định mức trong bình định mức



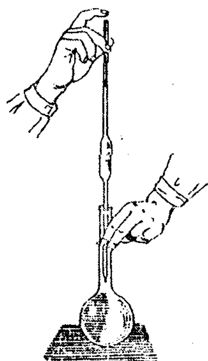
Họp bình định mức.
1-đèn; 2-bình đựng nước; 3-phễu; 4-ống thuỷ tinh; 5-bình định mức được giữ bằng lưới amian



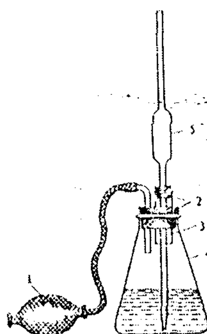
Các pipet



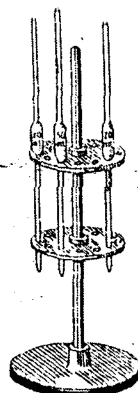
Vị trí của mắt khi đo thể tích bằng pipet



Vị trí của các ngón tay khi lấy mẫu bằng pipet



Dụng cụ để lấy vào pipet những chất lỏng dễ bay hơi độc
1-quả bóp cao su; 2-nút cao su; 3-ống thuỷ tinh rộng; 4-bình đựng dung dịch; 5-pipet



Giá để pipet

dịch chuẩn A có nồng độ đương lượng là N_A. Sau khi A đã phản ứng hết với chất cần xác định X, ta chuẩn độ lượng dư A bằng dung dịch chuẩn B có nồng độ đương lượng là N_B hết V_B ml thì :

$$m_x = \frac{V_A N_A - V_B N_B}{1000} \cdot \frac{250}{25} . Đ_X \text{ (g)}$$

$$\%X = \frac{V_A N_A - B_B N_B}{1000} \cdot \frac{250}{25} \cdot Đ_X \frac{100}{a} \text{ (\%)}$$

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

1.1. Nêu nguyên tắc của phương pháp phân tích thể tích. Thế nào là sự chuẩn độ, điểm tương đương, điểm cuối?

1.2. Những yêu cầu của phản ứng hoá học được dùng trong phân tích thể tích?

1.3. Nêu nguyên tắc của các cách chuẩn độ: a) chuẩn độ trực tiếp; b) chuẩn độ ngược; c) chuẩn độ thay thế; d) chuẩn độ gián tiếp.

1.4. Cách kiểm tra thể tích các dụng cụ dùng trong phân tích thể tích: pipet, buret, bình định mức.

1.5. Cần hoà tan 30g KNO_3 vào bao nhiêu ml nước để được dung dịch có nồng độ 15% ($D_{H_2O} = 1g/ml$).

1.6. Cần lấy bao nhiêu ml H_2SO_4 98% (D = 1,84g/ml) để pha 1 lít dung dịch 35% (D = 1,26g/ml).

1.7. Có bao nhiêu gam NH_3 nguyên chất trong 1 lít dung dịch NH_3 đặc 25% (D = 0,906g/ml).

1.8. Cần cân bao nhiêu gam Na_2CO_3 (M = 105,989) để điều chế 250ml dung dịch có nồng độ 0,1M.

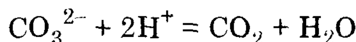
1.9. Tính nồng độ mol/l của dung dịch HCl đặc 37,27% (D = 1,185g/ml); $M_{HCl} = 36,461$).

1.10. Cần lấy bao nhiêu ml CH_3COOH đặc 98% (D = 1,055g/ml) để pha 250ml dung dịch 1M ($M_{CH_3COOH} = 60,052$).

1.11. Hàm lượng phần trăm theo khối lượng của dung dịch Na_2CO_3 1,603M là 14,71%. Tính khối lượng riêng của dung dịch đó. $M_{Na_2CO_3} = 105,99$.

1.12. Dùng dung dịch $K_2Cr_2O_7$ để chuẩn độ các chất khử trong môi trường axit mạnh. Cần cân bao nhiêu gam $K_2Cr_2O_7$ để pha 250ml dung dịch 0,1N ($M_{K_2Cr_2O_7} = 294,192$).

1.13. Thiết lập công thức tính hàm lượng của Na_2CO_3 trong sôđa kĩ thuật, biết rằng hoà tan a gam sôđa kĩ thuật thành V ml dung dịch, lấy *v* ml đem chuẩn độ, dùng hết V_{HCl} ml có nồng độ đương lượng là N_{HCl}. Phản ứng chuẩn độ:



$$CO_3^{2-} + 2H^+ = CO_2 + H_2O$$

1.14. Thiết lập công thức tính:

a) Số gam Fe có trong mẫu phân tích.

b) Hàm lượng % theo Fe và % theo Fe_2O_3 có trong mẫu phân tích.

Thí nghiệm được tiến hành như sau: cân a gam mẫu phân tích, hoà tan thành V ml dung dịch, lấy ra *v* ml để phân tích. Khi phân tích, khử tất cả Fe^{3+} trong dung dịch xuống Fe^{2+} và chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn $K_2Cr_2O_7$ trong môi trường axit. Dung dịch này có độ chuẩn theo Fe là $T_{K_2Cr_2O_7/Fe}$ và thể tích tiêu tốn là $V_{K_2Cr_2O_7}$ (ml).

1.15. Tính số gam $Na_2SO_4.10H_2O$ (M = 32… giải thích theo dung dịch phân tích nếu thêm vào đó 50ml dung dịch… và chuẩn độ lượng ion Pb^{2+} còn lại bằng dung dịch ED… …g trình : thì tốn hết 10ml.

(a)

(b)

Chương II

PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ AXIT BAZƠ

(PHƯƠNG PHÁP TRUNG HÒA)

Phương pháp này dựa trên các phản ứng trao đổi proton giữa các axit và bazơ. Các phản ứng dùng trong phương pháp này đều phải thỏa mãn các yêu cầu của các phản ứng dùng trong phân tích thể tích.

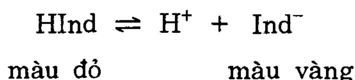
Trong phương pháp này, người ta thường dùng dung dịch chuẩn là dung dịch axit mạnh (HCl, H_2SO_4) để chuẩn độ các dung dịch NaOH, KOH, NH_3, các muối cacbonat và dùng dung dịch chuẩn là các dung dịch bazơ mạnh (NaOH, KOH) để chuẩn độ các dung dịch axit như HCl, H_2SO_4, HNO_3, H_3PO_4, CH_3COOH, và muối amoni ...

Trong quá trình chuẩn độ, pH của dung dịch thay đổi dần, ở gần điểm tương đương pH của dung dịch thay đổi đột ngột. Lợi dụng đặc điểm này người ta sử dụng những chất có màu thay đổi theo pH để nhận ra điểm tương đương. Những chất đó được gọi là chất chỉ thị axit bazơ (hay chất chỉ thị pH).

2.1. Chất chỉ thị axit bazơ

Chất chỉ thị axit bazơ thường là những axit (kí hiệu HInd) hay bazơ hữu cơ yếu (ký hiệu là IndOH), dạng axit và dạng bazơ của nó có màu khác nhau, vì vậy màu sắc của chất chỉ thị thay đổi theo pH.

Thí dụ, metyl da cam (axit 4' – dimetylaminoazo – benzen – 4 – sunfonic) là một axit yếu (ký hiệu là HInd) : trong dung dịch nó phân ly theo phản ứng.



$$HInd \rightleftharpoons H^+ + Ind^-$$

màu đỏ màu vàng

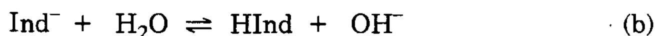
Sự đổi màu của chất chỉ thị theo pH được giải thích theo các thuyết sau.

• ***Thuyết ion***

Trong dung dịch, các chất chỉ thị phân ly theo phương trình :



$$HInd + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Ind^- \qquad (a)$$

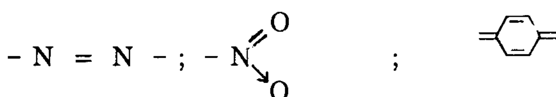


$$Ind^- + H_2O \rightleftharpoons HInd + OH^- \qquad (b)$$

Dạng axit (HInd) và dạng bazơ liên hợp (Ind^-) có màu khác nhau. Khi pH của dung dịch thay đổi, các cân bằng thuận nghịch (a) và (b) sẽ chuyển dịch về phía phải hoặc phía trái và dung dịch có màu của dạng axit hay dạng bazơ.

• ***Thuyết nhóm mang màu***

Theo thuyết này, trong phân tử của các chất chỉ thị có các nhóm mang màu, thí dụ nhóm :

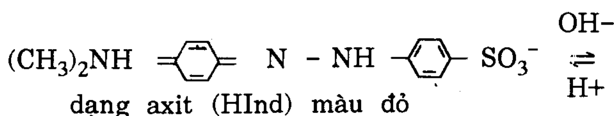


vì vậy các chất đó có màu. Khi pH thay đổi, cấu trúc của các nhóm mang màu thay đổi nên chất chỉ thị đổi màu. Trong phân tử các chất chỉ thị còn có những nhóm có tác dụng làm cho màu chất chỉ thị đậm hơn hoặc tươi hơn, những nhóm đó gọi là các nhóm trợ màu như các nhóm – OH ; – NH_2 ; – Cl...

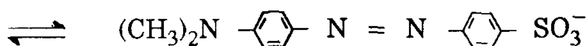
• ***Thuyết ion – nhóm mang màu***

Thuyết này kết hợp hai thuyết trên và giải thích được hầu hết hiện tượng đổi màu của chất chỉ thị axit bazơ. Theo thuyết này, khi chất chỉ thị cho hoặc nhận proton thì cấu trúc của nó thay đổi. Thí dụ :

– Metyl da cam có thể tồn tại trong dung dịch ở các dạng có cấu trúc khác nhau tùy theo pH của dung dịch như sau :

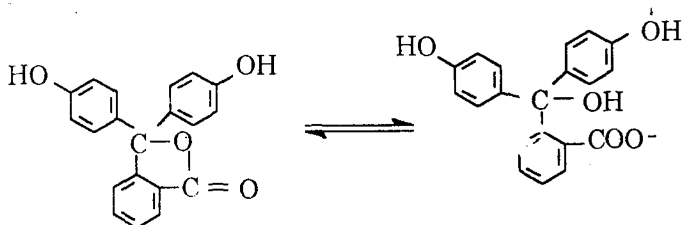


dạng axit (HInd) màu đỏ

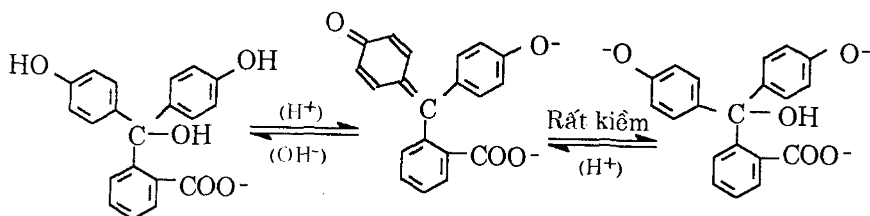


dạng bazơ (Ind⁻) màu vàng

– Phenol phtalein trong dung dịch có thể tồn tại ở các dạng có cấu trúc sau :



Dạng lacton không màu Không màu



Không màu Dạng quinon màu đỏ tím Không màu

Vì vậy, trong môi trường axit metyl da cam có màu đỏ phenolphtalein không màu trong môi trường kiềm metyl da cam có màu vàng, phenol phtalein có màu đỏ tím, trong môi trường rất kiềm phenol phtalein lại không màu.

Khoảng đổi màu của chất chỉ thị

Đó là khoảng pH trong đó chất chỉ thị đổi màu. Ta hãy tính khoảng đó :



$$HInd \rightleftharpoons H^+ + Ind^-$$

$$K_a = \frac{[H^+][Ind^-]}{[HInd]}$$

Rút ra : $$pH = pK_a - lg \frac{[HInd]}{[Ind^-]} \quad (2.1)$$

Tỷ số $\frac{[HInd]}{[Idn^-]}$ quyết định màu của dung dịch. Mắt của người bình thường có thể phân biệt màu của dạng này với màu của dạng kia khi nồng độ của dạng này hơn nồng độ của dạng kia một số lần tùy thuộc vào độ tương phản màu của hai dạng. Giả sử đối với chỉ thị số lần khác nhau này là 10 thì :

$\frac{[HInd]}{[Ind]} = \frac{1}{10}$ thì nhận được màu của Ind

$\frac{[HInd]}{[Ind]} = \frac{10}{1}$ thì nhận được màu của HInd.

Thay vào biểu thức (2.1) ta có :

$$pH = pK_a \pm 1 \quad (2.2)$$

Như vậy, khoảng pH đổi màu mà mắt ta nhận được là 2 đơn vị pH. Cụ thể khi $pH \leq pK_a - 1$ chất chỉ thị có màu của dạng axit HInd và khi $pH \geq pK_a + 1$, chất chỉ thị có màu của dạng bazơ Ind^-. Khoảng đổi màu của các chất chỉ thị khác nhau thì khác nhau tùy theo ta có thể nhận được màu của dạng này khi nồng độ của nó lớn hơn dạng kia bao nhiêu lần : giả sử n lần thì khoảng đổi màu là :

$$pH = pK_a \pm lg\ n$$

Đối với loại chỉ thị chỉ có một màu, tức là 2 dạng axit và bazơ chỉ có một dạng có màu còn dạng kia không màu. Chẳng hạn phenolphtalein dạng HInd không màu và dạng Ind^- có màu hồng. Khi đó màu của dung dịch sẽ do nồng độ của Ind^- quyết định. Nếu C là giá trị mà Ind^- cần đạt tới thì mới nhận được màu của nó, nếu nồng độ ban đầu của chỉ thị là Co, thì giá trị pH làm dung dịch xuất hiện màu là :

$$pH = pK_a - lg \frac{Co - C}{C} \quad (2.3)$$

Như vậy, pH đổi màu của chất chỉ thị phụ thuộc vào nồng độ của nó. Thí dụ trong dung dịch phenol phtalein bão hòa màu hồng xuất hiện khi pH = 8, còn trong dung dịch phenolphtalein loãng hơn 10 lần thì ở pH = 9 dung dịch mới xuất hiện màu hồng.

Ngoài khái niệm khoảng pH đổi màu của chất chỉ thị, người ta còn dùng khái niệm chỉ số pT của chất chỉ thị để chỉ giá trị pH mà tại đó chất chỉ thị đổi màu rõ nhất. Khi chọn chất chỉ thị cho một phản ứng chuẩn độ ta phải chọn chất chỉ thị có pT gần điểm tương đương nhất.

Một số chất chỉ thị axit bazơ thường dùng trong phương pháp trung hòa được trình bày trong bảng 2.1.

Bảng 2.1

Một số chất chỉ thị axit bazơ thường dùng

Chất chỉ thị	pKa	Khoảng pH chuyển màu	Giá trị pT	Màu của dạng axit	Màu của dạng bazơ
Timol chàm (nấc 1)	1,7	1,2 - 2,8	2	đỏ	vàng
Metyl da cam	3,7	3,1 - 4,4	4	đỏ	vàng
Metyl đỏ	5,1	4,4 - 6,2	5	đỏ	vàng
Quỳ	-	5,0 - 8,0	7	đỏ	zanh
Phenol đỏ	8,0	6,4 - 8,0	7	vàng	đỏ
Timol chàm (nấc 2)	9,2	8,0 - 9,6	8	vàng	chàm
Phenol phtalein	9,2	8,0 - 10	9	không màu	đỏ
Bromcrezon đỏ	6,4	5,2 - 6,8		vàng	đỏ tía
Bromthimol xanh	7,3	6,2 - 7,6		vàng	xanh
Bromcrezon xanh	4,9	4,0 - 5,6		vàng	xanh
Timolphtalein	9,7	9,1 - 10,6	10	không màu	xanh
Alizarin vàng	10,7	10 - 12	11	vàng	tím nhạt
Tropeolin OO (nấc 1)	1,85	1,2 - 3,2		đỏ tím	vàng
Tropeolin OO (nấc 2)		11 - 13		vàng	da cam nâu

Các chất chỉ thị có màu dạng axit và dạng bazơ càng tương phản và khoảng pH đổi màu càng hẹp càng tốt vì như vậy rất dễ nhận ra sự đổi màu ở gần điểm tương đương.

Để có được chất chỉ thị đổi màu rõ ràng khi pH thay đổi trong khoảng hẹp (0,2 - 0,5 đơn vị pH), người ta dùng hỗn hợp của các chất chỉ thị. Một số chất chỉ thị hỗn hợp được dùng trong chuẩn độ axit bazơ được trình bày trong bảng 2.2.

Bảng 2.2

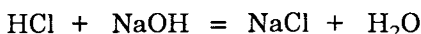
Một vài hỗn hợp chỉ thị dùng trong phương pháp axit - bazơ

Thành phần hỗn hợp	Tỷ lệ V/V	pT	Màu của dạng axit	Màu của dạng bazơ
Metyl da cam 0,1% trong nước Indigocacmin 0,25% trong nước	1/1	4,1	tím	xanh lá cây
Bromcrezon xanh 0,1% trong H_2O Metyl da cam 0,2% trong H_2O	1/1	4,3	vàng	xanh lục
Bromcrezon xanh 0,1% trong rượu Metyl đỏ 0,2% trong rượu	3/1	5,1	đỏ nhạt	xanh lá cây
Bromtimol xanh, muối natri 0,1% trong nước Phenol đỏ, muối natri 0,1% trong nước	1/1	7,5	vàng	tím
Thimol xanh 0,1% trong rượu 50^o Phenol phtalein 0,1% trong rượu	1/3	9,0	vàng	tím

2.2. Sự thay đổi pH của dung dịch trong quá trình chuẩn độ - cách chọn chất chỉ thị

Giá trị pH ở điểm tương đương trong mỗi phản ứng chuẩn độ axit bazơ tùy thuộc vào bản chất của axit, bazơ và nồng độ của chúng.

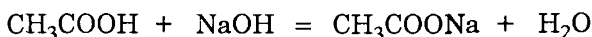
Thí dụ chuẩn độ axit mạnh HCl bằng bazơ mạnh NaOH



$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O$$

Ở điểm tương đương, trong dung dịch chỉ có NaCl, pH của dung dịch bằng 7, không phụ thuộc vào nồng độ của muối, tức là không phụ thuộc vào nồng độ của axit và bazơ mạnh.

Khi chuẩn độ CH_3COOH bằng bazơ mạnh NaOH



$$CH_3COOH + NaOH = CH_3COONa + H_2O$$

Ở điểm tương đương, trong dung dịch chỉ có CH_3COONa là muối của một axit yếu và bazơ mạnh, pH của dung dịch > 7 và phụ thuộc vào nồng độ của muối tức là phụ thuộc nồng độ của dung dịch axit và kiềm.

Khi chuẩn độ dung dịch NH_3 bằng dung dịch HCl



$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$

Ở điểm tương đương, trong dung dịch chỉ có muối NH_4Cl là muối của bazơ yếu và axit mạnh, pH của dung dịch < 7 và phụ thuộc vào nồng độ của axit và bazơ yếu.

Bằng tính toán và thực nghiệm đều thấy rằng pH của dung dịch trong quá trình chuẩn độ ở gần điểm tương đương có sự thay đổi đột ngột.

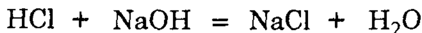
Nếu biểu diễn sự thay đổi pH của dung dịch theo lượng dung dịch chuẩn (axit hay bazơ) thêm vào thì ta được đồ thị gọi là đường chuẩn độ.

Các đường chuẩn độ cho phép ta theo dõi sự biến đổi pH của dung dịch ở các thời điểm khác nhau, xác định điểm cuối của quá trình chuẩn độ, khoảng pH thay đổi đột ngột (bước nhảy của quá trình chuẩn độ), dựa vào đó để chọn chất chỉ thị. Để chọn chất chỉ thị thích hợp cho phép chuẩn độ, ngoài việc vẽ đường chuẩn độ, ta còn dùng cách tính sai số, tùy thuộc vào khoảng sai số cho phép mà ta chọn những chất chỉ thị có pT thích hợp.

2.2.1. Chuẩn độ axit mạnh bằng bazơ mạnh

Giả sử chuẩn độ 100 ml dung dịch HCl 0,1M bằng dung dịch NaOH 0,1M

Phản ứng chuẩn độ :



$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O$$

$$V_{td} = \frac{0,1 \times 100}{0,1} = 100 \text{ ml.}$$

Ta tính pH của dung dịch trong quá trình chuẩn độ :

- Khi chưa thêm NaOH, phần axit đã chuẩn độ (F) : F = 0, trong dung dịch chỉ có

$$HCl \rightarrow pH = -lgC_{HCl} = 1,0.$$

- Khi thêm 50 ml dung dịch NaOH, đã trung hòa được một nửa lượng HCl (F = 0,5)

$$C_{HCl} = \frac{50 \times 0,1}{100 + 50} = 3,33.10^{-2} \rightarrow pH = 1,48$$

- Khi thêm 90 ml dung dịch NaOH, đã trung hòa được 90% HCl (F = 0,9) :

$$[H^+] = \frac{10 \;.\; 0,1}{100 + 90} = 5,26 \;.\; 10^{-3} \rightarrow pH = 2,28.$$

- Khi thêm 99 ml NaOH, đã trung hòa được 99% HCl (F = 0,99) như vậy còn 1% HCl.

$$[H^+] = \frac{1 \;.\; 0,1}{100 + 99} = 5,10^{-4} \rightarrow pH = 3,3$$

- Khi thêm 99,9 ml NaOH, đã trung hòa được 99,9% HCl (F = 0,999), như vậy còn lại 0,1% HCl chưa bị trung hòa.

$$[H^+] = \frac{0,1 \;.\; 0,1}{100 + 99,9} = 5.10^{-5} \rightarrow pH = 4,3$$

- Khi thêm 100 ml NaOH, đã trung hòa hết HCl (F = 1,0) trong dung dịch chỉ có NaCl → pH = 7.

- Khi thêm 100,1 ml NaOH, lượng NaOH dư 0,1 ml (F = 1,001).

$$[OH^-] = \frac{0,1 \;.\; 0,1}{100 + 100,1} = 10^{-4,3} \rightarrow pOH = 4,3 \rightarrow pH = 9,7$$

- Khi thêm 101 ml NaOH, dư 1 ml NaOH (F = 1,01)

$$[OH^-] = \frac{1 \;.\; 0,1}{100 + 101} = 10^{-3,3} \rightarrow pOH = 3,3 \rightarrow pH = 10,7$$

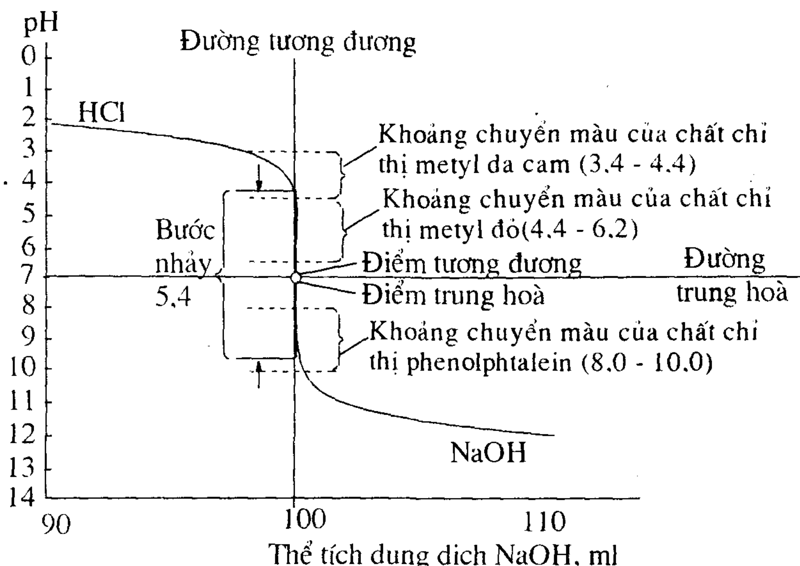
- Khi thêm 110 ml NaOH, dư 10 ml NaOH (F = 1,1)

$$[OH^-] = \frac{10 \;.\; 0,1}{100 + 110} = 10^{-2,32} \rightarrow pOH = 2,32 \rightarrow pH = 11,58$$

Ghi các kết quả trên vào một bảng để thể hiện mối quan hệ giữa phần axit HCl được chuẩn độ và pH của dung dịch. Biểu diễn lên đồ thị ta được đường chuẩn độ trên hình 2.1

Phần axit đã được chuẩn độ (F)	pH của dung dịch
0,00	1,0
0,50	1,48
0,90	2,28
0,99	3,30
0,999	4,30
1,000	7,0
1,001	9,7
1,01	10,7
1,10	11,68

Qua bảng trên và đường chuẩn độ, ta thấy khi axit chưa bị chuẩn độ (F = 0) cho đến khi đã được chuẩn độ 99,90% (F = 0,999) pH của dung dịch chỉ biến đổi 3,4 đơn vị. Nhưng khoảng chuẩn độ thiếu và thừa 0,1% (F từ 0,999 đến 1,001) thì pH thay đổi 5,4 đơn vị, sự thay đổi rất đột ngột tạo nên bước nhảy pH quanh điểm tương đương đường định phân. Nếu ta dùng chất chỉ thị có pT nằm trong khoảng bước nhảy trên (4,3 - 9,7) thì kết thúc chuẩn độ khi chất chỉ thị đổi màu thì sai số của phép chuẩn độ chỉ nằm trong khoảng ± 0,1%.

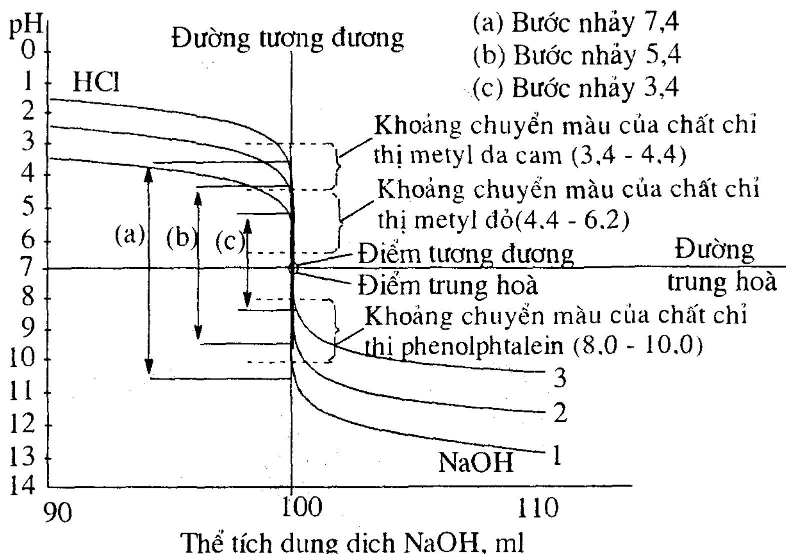


Hình 2.1. Đường cong chuẩn độ dung dịch HCl 0,1N bằng dung dịch NaOH 0,1N

Bước nhảy pH trên đường chuẩn độ phụ thuộc vào nồng độ của dung dịch chuẩn NaOH và nồng độ của dung dịch axit cần chuẩn độ HCl. Nồng độ càng lớn thì bước nhảy càng dài.

Để tiện so sánh, trong bảng sau trình bày sự thay đổi pH khi trung hòa 100 ml dung dịch HCl 1M ; 0,1M và 0,01M bằng dung dịch NaOH có cùng nồng độ, khi tính có kể đến sự tăng thể tích dung dịch khi chuẩn độ.

Phần axit đã được chuẩn độ (F)	pH của dung dịch		
	1M	0,1M	0,01M
0	0	1	2
0,5	0,5	1,5	2,5
0,9	1,3	2,3	3,3
0,99	2,3	3,3	4,3
0,999	3,3	4,3	5,3
1,000	7,0	7,0	7,0
1,001	10,7	9,7	8,7
1,01	11,7	10,7	9,7
1,1	12,7	11,7	10,7



Hình 2.2. Ảnh hưởng nồng độ của dung dịch axit và bazơ đến tính chất của đường cong chuẩn độ
1. Dung dịch HCl 1N ; 2. Dung dịch HCl 0,1N ; 3. Dung dịch HCl 0,01N

Biểu diễn các dữ kiện của bảng này lên đồ thị được hình **2.2.**

Sai số chỉ thị

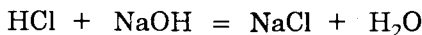
Sai số chỉ thị là sai số gây ra do điểm cuối của sự chuẩn độ (tức là pT của chất chỉ thị) không trùng với pH ở điểm tương đương. Sai số thường tính theo sai số tương đối.

$$S\% = \frac{G - Đ}{Đ} \times 100$$

G – là giá trị gần đúng ; Đ – là giá trị đúng

Thí dụ 1 : Tính sai số chỉ thị mắc phải khi chuẩn độ dung dịch HCl 0,1M bằng dung dịch NaOH 0,1M nếu dùng chất chỉ thị có pT = 5 và pT = 9.

Phương trình chuẩn độ



$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O$$

$pH_{td} = 7$.

1. Khi dùng chất chỉ thị có pT = 5 tức là kết thúc chuẩn độ ở pH = 5, việc chuẩn độ kết thúc trước điểm tương đương.

$$S\% = \frac{G - Đ}{Đ} \times 100 = \frac{CV_c - C_oV_o}{C_oV_o} \times 100$$

$$= -\frac{\text{Lượng axit chưa chuẩn}}{\text{Lượng axit ban đầu}} \times 100$$

(Dấu trừ vì chuẩn độ kết thúc trước điểm tương đương nên lượng axit đã chuẩn (V_cC) < lượng axit ban đầu (V_oC_o)

$$S\% = -\frac{10^{-5} . (V_o + V_c)}{10^{-1} . V_o} \times 100$$

Vì kết thúc chuẩn độ gần điểm tương đương nên $V_c \approx V_o$. Do đó :

$$S\% = -\frac{10^{-5} . 2V_o}{10^{-1} . V_o} \times 100 = -0,02\%$$

2. Khi dùng chỉ thị có pT = 9, tức là kết thúc chuẩn độ ở pH = 9 việc chuẩn độ kết thúc sau điểm tương đương tức là dư NaOH.

$$S\% = +\frac{\text{Lượng kiềm dư}}{\text{Lượng kiềm cần để chuẩn độ}} \times 100$$

(Dấu + vì chuẩn độ thừa, tức là lượng NaOH dùng (V_cC) > lượng kiềm cần để chuẩn độ V_oC_o).

Kết thúc ở pH = 9 → $[H^+] = 10^{-9}$ → $[OH^-] = 10^{-5}$.

$$S\% = +\frac{[OH^-](V_o + V_c)}{C_oV_o} = \frac{10^{-5} . 2V_o}{0,1 . V_o} \times 100 = +0,02\%.$$

Thí dụ 2. Nếu chuẩn độ dung dịch HCl 0,1M bằng dung dịch NaOH 0,1M thì cần kết thúc chuẩn độ ở pH bằng bao nhiêu (hay dùng các chất chỉ thị có pT bằng bao nhiêu) để sai số cho phép chuẩn độ không quá 0,1%.

Sai số không quá 0,1% tức là sai số trong khoảng từ −0,1% đến 0,1%.

– Khi sai số −0,1% → S = −0,001 hay -10^{-3}, việc chuẩn độ kết thúc trước điểm tương đương nên :

$$-10^{-3} = -\frac{[H^+] \cdot (V_o + V_c)}{C_oV_o} \quad (\text{với } V_o \approx V_c)$$

$$10^{-3} = \frac{[H^+] \cdot 2V_o}{10^{-1} \cdot V_o} \rightarrow [H^+] = \frac{10^{-4}}{2}$$

$$pH = -\lg\frac{10^{-4}}{2} = 4 + \lg 2 = 4,3.$$

– Khi sai số bằng +0,1% → S = 0,001 = 10^{-3}, việc chuẩn độ kết thúc sau điểm tương đương, dư NaOH nên :

$$S = -\frac{[OH^-] \cdot (V_o + V_c)}{C_oV_o} \quad (\text{với } V_o \approx V_c)$$

$$10^{-3} = \frac{[OH^-] \cdot 2V_o}{10^{-1} \cdot V_o} \rightarrow [OH^-] = \frac{10^{-4}}{2}$$

$$pOH = 4,3 \rightarrow pH = 14 - 4,3 = 9,7.$$

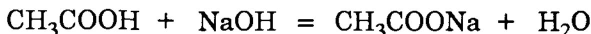
Vậy để phép chuẩn độ có sai số 0,1% thì kết thúc chuẩn độ trong khoảng pH : 4,3 – 9,7. Tức là phép chuẩn độ có thể dùng các chất chỉ thị có pT có các giá trị 4,3 – 9,7.

2.2.2. Chuẩn độ axit yếu bằng bazơ mạnh hoặc bazơ yếu bằng axit mạnh

2.2.2.1 Chuẩn độ CH_3COOH bằng dung dịch chuẩn NaOH

Giả sử chuẩn độ 100 ml dung dịch CH_3COOH 0,1M bằng dung dịch NaOH 0,1M. $pK_{CH_3COOH} = 4,75$.

Phản ứng chuẩn độ :



$$CH_3COOH + NaOH = CH_3COONa + H_2O$$

– Khi chưa thêm NaOH, trong dung dịch chỉ có CH_3COOH 0,1M (C_o) pH của dung dịch tính theo công thức : $[H^+] = \sqrt{K_aC_a} \rightarrow pH = \frac{1}{2}pKa - \frac{1}{2}\lg Ca$.

– Khi thêm NaOH nhưng chưa trung hòa hết, trong dung dịch có CH_3COOH chưa bị trung hòa và CH_3COO^-, đó là hệ đệm CH_3COOH/CH_3COO^-, pH của dung dịch được tính theo công thức :

$$pH = pK_a - \lg\frac{C_a}{C_b}$$

– Khi thêm NaOH vừa đủ để trung hòa hết CH_3COOH, trong dung dịch chỉ có CH_3COO^- là một bazơ yếu, pH của dung dịch được tính theo công thức :

$$[H^+] = \sqrt{K_aK_{H_2O}\cdot\frac{C_o + C}{C_oC}}$$

hay tính : $pOH = \sqrt{K_{CH_3COO^-}\cdot C_b}$ rồi tính $pH = 14 - pOH$.

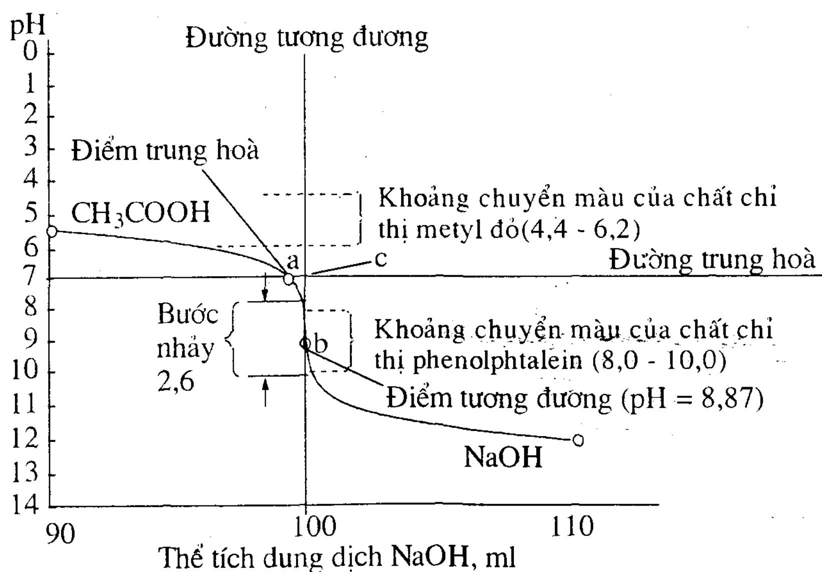
– Khi thêm dư NaOH, trong dung dịch có NaOH dư và CH_3COO^-. Vì CH_3COO^- là một bazơ yếu bên cạnh NaOH là một bazơ mạnh nên pH của dung dịch được tính theo NaOH dư.

Tính theo các công thức trên ta được các giá trị pH biến đổi theo lượng CH_3COOH đã được chuẩn (F) như sau :

Phần axit đã chuẩn độ (F)	pH của dung dịch
0	2,88
0,2	4,20
0,5	4,81
0,9	5,80
0,99	6,80
1,00 (điểm tương đương)	8,87
1,01	10,68
1,1	11,62
2,0	12,52

Biểu diễn các dữ kiện của bảng lên đồ thị ta có hình 2.3.

Nhìn vào hình 2.3 và so sánh với hình 2.1 ta thấy :



Hình 2.3. Đường cong trung hòa dung dịch CH_3COOH 0,1N bằng dung dịch NaOH 0,1N

1. Điểm tương đương khi chuẩn độ axit yếu bằng bazơ mạnh không trùng với điểm trung hòa (có pH = 7) mà nằm ở miền kiềm ($pH_{tđ}$ = 8,87).

2. Đường cong chuẩn độ trong chuẩn độ axit yếu bằng bazơ mạnh không đối xứng so với điểm tương đương (khác với hình 2.1).

3. Bước nhảy khi chuẩn độ axit yếu bằng bazơ mạnh (6,8 - 10,68) nhỏ hơn rất nhiều so với bước nhảy khi chuẩn độ axit mạnh với cùng khoảng sai số 1% (3,3 - 10,7).

4. Đường cong chuẩn độ axit yếu bằng bazơ mạnh được đặc trưng bằng sự tồn tại một tam giác được tạo thành do sự cắt nhau của đường chuẩn độ, đường trung hòa và đường tương đương (a) (b) (c).

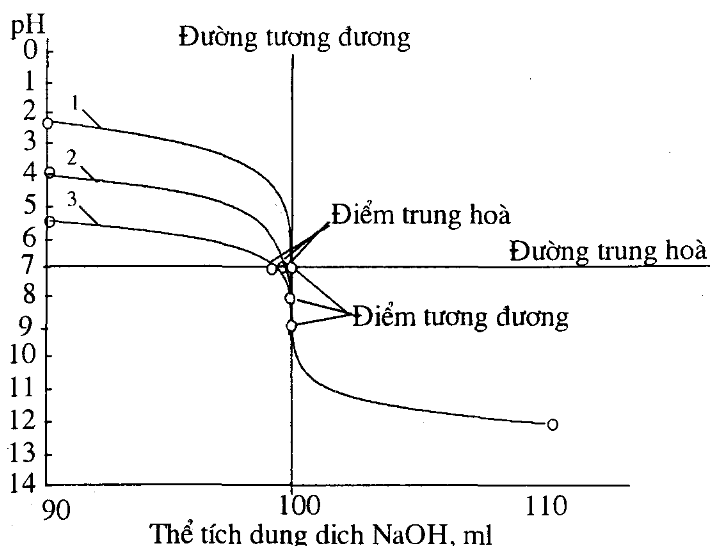
5. Cũng như trường hợp chuẩn độ axit mạnh bằng bazơ mạnh, khi chuẩn độ axit yếu bằng bazơ mạnh thì bước nhảy của đường chuẩn độ cũng phụ thuộc vào nồng độ. Nồng độ càng lớn thì bước nhảy càng dài. Ví dụ : chuẩn độ dung dịch CH_3COOH bằng dung dịch NaOH có cùng nồng độ, bước nhảy từ F = 0,998 đến F = 1,002 có ΔpH như sau :

Nồng độ CH_3COOH C_o	pH khi F = 0,998	pH khi F = 1,002	ΔpH
1M	7,45	11,0	3,55
0,1M	7,45	10,0	2,55
0,01M	7,44	9,0	1,55
0,001M	7,37	7,8	0,8

Bước nhảy của đường cong định phân càng ngắn khi axit càng yếu (hình 2.4).

2.2.2.2. Chuẩn độ dung dịch NH_3 bằng dung dịch HCl

Giả sử chuẩn độ 100 ml ($V_O$ml) dung dịch NH_3 0,1M (C_O) bằng dung dịch HCl 0,1M (C) ; cho pH_{NH_3} = 4,75.



Hình 2.4. Đường trung hòa dung dịch axit 0,1N có các giá trị pK khác nhau
1. HCl ; 2. CH_3COOH ; 3. Các axit yếu hơn CH_3COOH

Phản ứng chuẩn độ



$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$

– Khi chưa thêm HCl trong dung dịch chỉ có NH_3 là một bazơ yếu, vậy pH của dung dịch tính theo công thức :

$[OH^-] = \sqrt{K_bC_b}$ rồi tính pH = 14 – pOH.

– Khi chuẩn độ, trước điểm tương đương trong dung dịch có $NH_4^+ + NH_3$, đó là hệ đệm nên :

$$pH = pK_a - \lg\frac{C_a}{C_b} \text{ với } pK_a = 14 - pK_b$$

C_a – nồng độ của NH_4^+; C_b – nồng độ của NH_3.

– Tại điểm tương đương, trong dung dịch chỉ có NH_4Cl là một axit yếu nên :

$$[H^+] = \sqrt{K_aC_a} \text{ với : } K_a = \frac{10^{-14}}{K_{NH_3}} 10^{-9,25}.$$

C_a – là nồng độ của NH_4^+.

– Khi thêm HCl dư, trong dung dịch có HCl dư và NH_4^+. Vì NH_4^+ là một axit yếu bên cạnh HCl là axit mạnh, nên pH của dung dịch được tính theo HCl dư.

Tính theo các công thức trên, ta được các giá trị pH biến đổi theo lượng NH_3 đã được chuẩn (F) như sau :

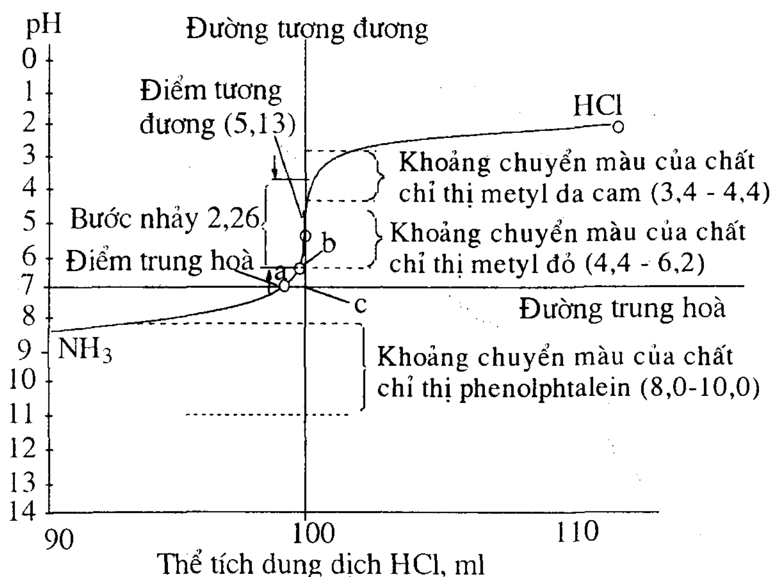
Phần NH_3 đã chuẩn độ (F)	pH của dung dịch
0	11,13
0,5	9,26
0,9	8,36
0,99	7,26
0,998	6,56
1,00 điểm tương đương	5,13
1,002	3,7
1,01	3,0
1,10	2,0

Biểu diễn các dữ kiện của bảng lên đồ thị ta có hình 2.5.

Giống trường hợp chuẩn độ axit yếu bằng bazơ mạnh, đường cong chuẩn độ bazơ yếu bằng axit mạnh cũng cho thấy :

1. Điểm tương đương không trùng với điểm trung hòa, mà ở miền axit (pH_{td} = 5,13). Bước nhảy pH : 6,26 – 4. Đường cong chuẩn độ không đối xứng so với điểm trung hòa.

2. Đường cong chuẩn độ được đặc trưng bằng sự tồn tại của tam giác abc được tạo thành bởi các điểm cắt của đường chuẩn độ, đường trung hòa và đường tương đương.



Hình 2.5. Đường cong trung hòa của dung dịch amoniac 0,1N bằng dung dịch HCl 0,1N

3. Bước nhảy của đường chuẩn độ cũng phụ thuộc vào nồng độ và hằng số phân ly của bazơ yếu.

Sai số chỉ thị

Thí dụ 1. Tính sai số mắc phải khi chuẩn độ CH_3COOH 0,1M (pK_a = 4,74) bằng dung dịch NaOH 0,1M nếu dùng chất chỉ thị metyl da cam (pT = 4), pH_{td} = 8,87 (xem cách tính ở trên).

Dùng chỉ thị có pT = 4, nghĩa là kết thúc chuẩn độ ở pH = 4, ngừng chuẩn độ trước điểm tương đương, vì vậy trong dung dịch còn CH_3COOH chưa được chuẩn độ.

Ta có : $CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \rightarrow \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = \frac{[H^+]}{K_a}$$

$$\text{Tỷ số : } \frac{CH_3COOH}{CH_3COO^-} = \frac{\text{Lượng axit chưa bị chuẩn}}{\text{Lượng axit đã bị chuẩn}}$$

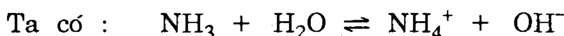
$$= \frac{10^{-4}}{10^{4,74}} = 10^{0,74} = 5,5$$

$$S\% = \frac{\text{Lượng axit chưa bị chuẩn}}{\text{Lượng axit ban đầu}} \times 100 = \frac{5,5}{1 + 5,5} \approx 85\%$$

Nghĩa là có 85% axit chưa được chuẩn độ.

Thí dụ 2. Tính sai số mắc phải khi chuẩn độ dung dịch NH_3 0,1M (pK_b = 4,74) bằng dung dịch HCl 0,1M nếu dùng chỉ thị có pT = 9 và pT = 4 ; pH_{td} = 5,13 (xem cách tính ở trên).

* Dùng chỉ thị có pT = 9, nghĩa là kết thúc chuẩn độ ở pH = 9, ngừng chuẩn độ trước điểm tương đương (vì chuẩn độ kiềm bằng axit thì trong quá trình chuẩn độ pH giảm dần), vì vậy trong dung dịch còn NH_3 chưa bị chuẩn độ.


Ta có : $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \rightarrow \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = \frac{[OH^-]}{K_b}$$

$$\text{Tỷ số } \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = \frac{\text{Lượng kiềm chưa bị chuẩn}}{NH_3 \text{ đã được chuẩn}}$$

$$= \frac{10^{-5}}{10^{-4,74}} = 10^{-0,26} = 0,55.$$

$$S\% = \frac{\text{Lượng } NH_3 \text{ chưa chuẩn}}{\text{Lượng } NH_3 \text{ ban đầu}} \times 100$$

$$= \frac{[NH_3]}{[NH_4^+] + [NH_3]} \times 100 = \frac{-0,55}{1 + 0,55} = -35\%$$

Sai số lớn, vậy không dùng phenol phtalein làm chỉ thị để chuẩn độ dung dịch NH_3 bằng HCl được.

* Dùng chất chỉ thị có pH = 4, việc chuẩn độ đã kết thúc sau điểm tương đương :

$$S\% = + \frac{\text{Lượng axit dư}}{\text{Lượng axit dùng để chuẩn}} \times 100$$

Axit dư là axit mạnh HCl nên nồng độ axit dư chính là $[H^+] = 10^{-4}$. Do đó :

$$S\% = + \frac{[H^+] \cdot (V_o + V_c)}{10^{-1} \cdot V_o} \times 100$$

$$S\% = + \frac{10^{-4} \cdot 2V_o}{10^{-1} \cdot V_o} \times 100 = 0,2\%$$

2.2.3. Chuẩn độ các đa axit và đa bazơ

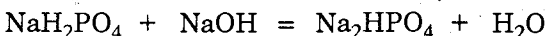
2.2.3.1. Chuẩn độ các đa axit bằng bazơ mạnh

* H_2SO_4 là một đa axit, nhưng có $K_1 = \infty$ và $K_2 = 10^{-2}$. Vì vậy việc chuẩn độ H_2SO_4 bằng NaOH cũng tương tự như chuẩn độ HCl.

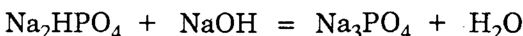
* H_3PO_4 là một đa axit có $pK_1 = 2,12$; $pK_2 = 7,21$ và $pK_3 = 12,36$. Vì vậy khi chuẩn độ dung dịch H_3PO_4 bằng dung dịch NaOH sẽ xảy ra theo 3 nấc :



$$H_3PO_4 + NaOH = NaH_2PO_4 + H_2O$$



$$NaH_2PO_4 + NaOH = Na_2HPO_4 + H_2O$$



$$Na_2HPO_4 + NaOH = Na_3PO_4 + H_2O$$

Việc tính toán sự biến thiên pH của dung dịch trong quá chuẩn độ H_3PO_4 bằng NaOH cho thấy có hai bước nhảy pH ứng với hai điểm tương đương thứ 1 và thứ 2, còn ở điểm tương đương thứ 3 không có bước nhảy vì nấc thứ 3 chuẩn HPO_4^- là axit rất yếu ($pK_a = 12,36$).

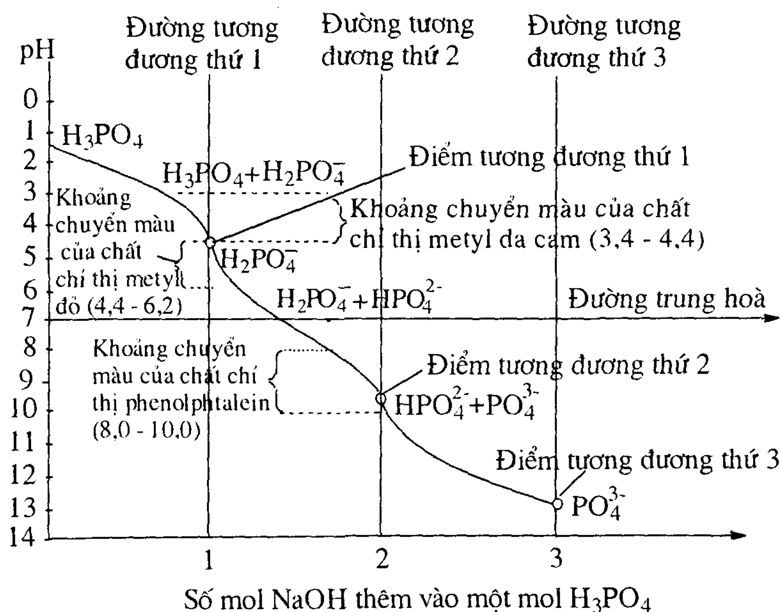
$$pH_{td1} = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2) = \frac{1}{2}(2,12 + 7,21) = 4,67.$$

pH này nằm trong khoảng đổi màu của metyl da cam. Vì vậy để chuẩn độ nấc 1 của H_3PO_4 có thể dùng chỉ thị metyl da cam.

$$pH_{td2} = \frac{1}{2}(pK_2 + pK_3) = \frac{1}{2}(7,21 + 12,36) = 9,79.$$

pH này nằm trong khoảng đổi màu của phenol phtalein. Vì vậy có thể dùng chỉ thị này để nhận ra điểm tương đương thứ 2 khi chuẩn độ H_3PO_4 bằng dung dịch chuẩn NaOH.

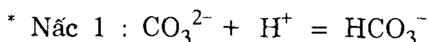
Trên hình 2.6 là đường cong chuẩn độ dung dịch H_3PO_4 0,1M bằng dung dịch NaOH 0,1M



Hình 2.6. Đường trung hòa H_3PO_4 bằng dung dịch NaOH

2.2.3.2. Chuẩn độ đa bazơ bằng axit mạnh

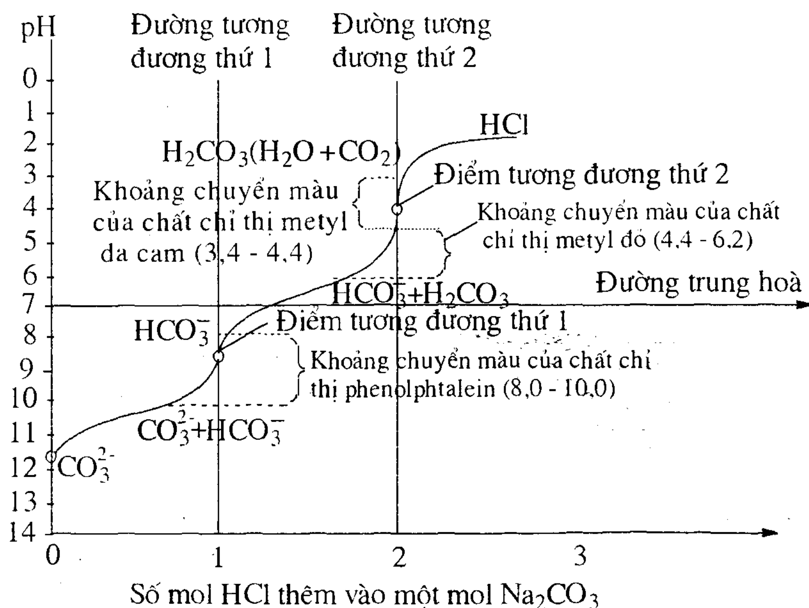
Ta xét sự chuẩn độ dung dịch Na_2CO_3 (hay K_2CO_3) bằng dung dịch chuẩn HCl, CO_3^{2-} là một đa bazơ có $pK_{b1} = 10^{-4,65}$ $\left(K_{b1} = \dfrac{K_{H_2O}}{K_{2(H_2CO_3)}}\right)$ và $pK_{b2} = 10^{-7,68}$ $\left(K_{b2} = \dfrac{K_{H_2O}}{K_{1(H_2CO_3)}}\right)$. Căn cứ vào 2 giá trị pK ta thấy có thể chuẩn độ CO_3^{2-} bằng HCl theo 2 nấc.



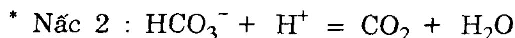
* Nấc 1 : $CO_3^{2-} + H^+ = HCO_3^-$

$$pH_{td1} = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2}) = \frac{1}{2}(6,62 + 10,35) = 8,34$$

pH này nằm trong khoảng pH chuyển màu của phenol phtalein. Vì vậy có thể dùng nó làm chỉ thị để chuẩn độ CO_3^{2-} bằng HCl theo nấc thứ nhất.



Hình 2.7. Đường cong trung hòa Na_2CO_3 bằng dung dịch HCl


* Nấc 2 : $HCO_3^- + H^+ = CO_2 + H_2O$

pH_{td2} là pH của dung dịch bão hòa CO_2 và khi dư 1 giọt dung dịch axit chuẩn, pH đó khoảng bằng 4 nằm trong khoảng đổi màu của metyl da cam. Vì vậy có thể dùng chỉ thị này để chuẩn độ CO_3^{2-} tới nấc thứ hai.

Trên hình 2.7 biểu diễn đường cong chuẩn độ Na_2CO_3 bằng dung dịch HCl.

2.3. Một số thí dụ về phương pháp chuẩn độ axit - bazơ

2.3.1. Pha chế dung dịch chuẩn HCl, NaOH

NaOH và HCl đều không phải là chất gốc nên :

* Để pha dung dịch NaOH nồng độ khoảng 0,1M, ta cân trên cân kỹ thuật khoảng 4,1g NaOH loại tinh khiết phân tích (tkpt) và pha thành 1 lít dung dịch bằng nước cất mới đun sôi để nguội. Dung dịch mới pha đựng trong bình polyetylen.

Để xác định chính xác nồng độ dung dịch NaOH đó trước khi dùng ta cần chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn axit oxalic 0,05M, với chỉ thị phenol phtalein.

Axit oxalic là chất gốc có công thức là $H_2C_2O_4.2H_2O$ (M = 126,066). Dùng cân phân tích cân 6,3033 (g) tinh thể $H_2C_2O_4$. $2H_2O$ (tkpt), chuyển vào bình định mức sạch 1 lít, hòa tan bằng nước rồi định mức tới vạch mức. Dung dịch đựng trong bình polietylen hoặc bình thủy tinh nút nhám.

Dùng pipet lấy 25 ml dung dịch $H_2C_2O_4$ 0,05M vừa pha cho vào bình nón dung tích 250 ml đã rửa sạch và tráng 3 lần bằng nước cất. Thêm vào đó 2 giọt chất chỉ thị phenolphtalein. Từ buret dung tích 50 ml (hay 25 ml) đựng dung dịch NaOH cần xác định nồng độ, nhỏ từ từ dung dịch NaOH vào bình nón, vừa nhỏ vừa lắc đều cho tới khi dung dịch chuyển sang màu hồng nhạt bền trong vài giây. Tiến hành chuẩn độ 3 lần lấy kết quả trung bình. Giả sử thể tích trung bình dung dịch NaOH của 3 lần thí

nghiệm là V_{NaOH}, nồng độ chính xác của dung dịch NaOH sẽ là :

$$C_{NaOH} = \frac{25 \,.\, 0,05}{V_{NaOH}} \times 2 \text{ (mol/l)}$$

* Để pha dung dịch HCl có nồng độ khoảng 0,1M, ta lấy khoảng 8,3 - 8,5 ml dung dịch HCl đặc (có nồng độ khoảng 35 - 38%, và D = 1,174 - 1,185 g/cm^3) cho vào bình đã rửa sạch, thêm nước thành 1 lít, lắc đều. Đựng dung dịch trong bình polietylen hay bằng thủy tinh có nút mài nhám.

Để xác định chính xác nồng độ dung dịch vừa pha, ta lấy 25 ml dung dịch cho vào bình nón đã rửa, tráng sạch. Thêm 1 - 2 giọt chất chỉ thị metyl da cam (hay metyl đỏ). Chuẩn độ dung dịch bằng dung dịch chuẩn NaOH từ buret đến khi dung dịch chuyển từ đỏ sang vàng. Làm thí nghiệm ba lần rồi lấy kết quả trung bình và tính nồng độ dung dịch HCl.

$$C_{HCl} = \frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{25} \text{ (mol/l)}$$

2.3.2. Xác định nồng độ dung dịch CH_3COOH và dung dịch NH_3

2.3.2.1. Chuẩn độ dung dịch CH_3COOH bằng dung dịch chuẩn NaOH

Cách tiến hành : Lấy dung dịch chuẩn NaOH vào buret sạch. Dùng pipet lấy 25 ml dung dịch CH_3COOH cho vào bình nón sạch, thêm vào đó 2 giọt phenoltalein. Tiến hành chuẩn độ bằng dung dịch NaOH đến khi dung dịch chuyển từ không màu sang màu hồng bền trong vài giây. Làm 3 lần thí nghiệm và lấy kết quả trung bình rồi tính kết quả.

Vì nồng độ dung dịch CH_3COOH chưa biết nên trước khi chuẩn độ chính xác ta nên làm thí nghiệm thăm dò, nếu nồng độ dung dịch CH_3COOH đặc quá hoặc loãng quá thì phải pha loãng hoặc lấy tăng thể tích lên để thể tích dung dịch chuẩn tiêu tốn, hết ít nhất trên 20 ml.

2.3.2.2. Chuẩn độ dung dịch NH_3 bằng dung dịch chuẩn HCl

Cách tiến hành thí nghiệm tương tự như chuẩn độ CH_3COOH bằng NaOH. Chỉ khác là lấy 25 ml dung dịch NH_3 cần chuẩn độ cho vào bình nón, chất chỉ thị dùng là metyl da cam, còn buret đựng dung dịch chuẩn HCl. Việc chuẩn độ kết thúc khi dung dịch chuyển màu từ vàng sang đỏ. Cũng tiến hành chuẩn độ 3 lần, lấy kết quả trung bình rồi tính kết quả.

2.3.3. Xác định nồng độ dung dịch H_3PO_4 bằng dung dịch NaOH

Giử sử ta cần xác định nồng độ của dung dịch H_3PO_4 đặc.

Cách tiến hành : Dùng cốc cân sạch khô, cân trước khối lượng. Dùng pipet lấy vào cốc cân độ 5 ml H_3PO_4 đặc cần xác định nồng độ. Cân trên cân phân tích. Giả sử khối lượng của 5 ml axit là 8,3000 (g). Chuyển toàn bộ lượng axit vừa cân vào bình định mức 100 ml đã rửa sạch, tráng toàn bộ axit trong cốc cân vào bình định mức, thêm nước cất tới vạch định mức, đậy nút lắc kỹ. Dùng pipet sạch và tráng nhiều lần bằng dung dịch H_3PO_4 vừa pha, lấy 25 ml dung dịch H_3PO_4 vừa pha cho vào bình nón dung tích 250 ml đã rửa sạch. Thêm vào đó 2 giọt phenol phtalein. Chuẩn độ bằng dung dịch NaOH 1M đến khi dung dịch chuyển từ không màu sang màu hồng bền trong vài giây. Tiến hành chuẩn độ 3 lần để lấy kết quả trung bình. Giả sử V_{NaOH} = 41,0 ml.

Hàm lượng % theo khối lượng của H_3PO_4 là:

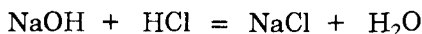
$$\%\ H_3PO_4 = \frac{41 \times 1 \times 100 \times 98 \times 100}{1000 \times 25 \times 8,300 \times 2} = 96,82\%$$

Vì dùng chỉ thị phenol phtalein nên chuẩn độ tới nấc thứ 2, do đó $đlg_{H_3PO_4} = \frac{98}{2}$.

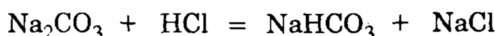
2.3.4. Xác định Na_2CO_3 trong xút kỹ thuật

Xút kỹ thuật luôn luôn chứa một lượng Na_2CO_3 do NaOH hấp thụ khí CO_2 trong không khí.

Cách tiến hành : Cân a(g) xút kỹ thuật, hòa tan trong nước cất đun sôi để nguội cho vào bình định mức 100 ml. Dùng pipet (thí dụ 25 ml) lấy một thể tích chính xác dung dịch này cho vào bình nón sạch, dung tích 250 ml. Thêm vào đó 1 - 2 giọt phenol phtalein, dung dịch sẽ có màu đỏ. Chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn HCl đã biết chính xác nồng độ đến khi dung dịch vừa mất màu hồng. Khi đó xảy ra 2 phản ứng :



$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$$



$$Na_2CO_3 + HCl = NaHCO_3 + NaCl$$

(vì pH của dung dịch lúc đó là pH của dung dịch $NaHCO_3$, $pH = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2)$ nằm trong khoảng đổi màu của phenol phtalein). Đọc và ghi thể tích dung dịch HCl đã tiêu tốn, giả sử hết V_1ml dung dịch HCl. Thêm tiếp vào bình nón 2 - 3 giọt metyl da cam, dung dịch có màu vàng. Tiếp tục chuẩn độ đến khi dung dịch chuyển từ màu vàng sang da cam. Ngừng chuẩn độ và ghi thể tích V_2 trên buret. Làm thí nghiệm 3 lần và lấy kết quả trung bình (thể tích V_2 tính từ vạch 0 của buret).

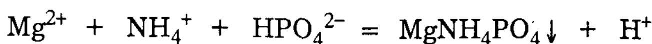
Như vậy, $V_2 - V_1$ là thể tích dung dịch HCl cần dùng để chuẩn độ $NaHCO_3$. Vì V_1 là thể tích dung dịch chuẩn HCl dùng để chuẩn độ NaOH và nấc 1 của Na_2CO_3 thành $NaHCO_3$ nên $V_1 - (V_2 - V_1) = 2V_1 - V_2$ là thể tích dung dịch HCl cần dùng để chuẩn độ NaOH. Hàm lượng % của NaOH và Na_2CO_3 có trong a(g) xút kỹ thuật là :

$$\%NaOH = \frac{(2V_1 - V_2)}{1000} \cdot C_{HCl} \cdot \frac{40}{1} \times \frac{100}{a}$$

$$\%Na_2CO_3 = \frac{(V_2 - V_1)}{1000} \cdot C_{HCl} \times M_{Na_2CO_3} \times \frac{100}{a}$$

2.3.5. Xác định magie (Mg^{2+}) hoặc photphat (PO_4^{3-})

Trong môi trường $NH_3 + NH_4Cl$, ion Mg^{2+} kết tủa với ion HPO_4^{2-}

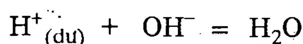


$$Mg^{2+} + NH_4^+ + HPO_4^{2-} = MgNH_4PO_4\downarrow + H^+$$

Lọc và rửa sạch kết tủa, hòa tan kết tủa bằng một lượng dư chính xác dung dịch chuẩn HCl, sau đó chuẩn độ lượng HCl dư bằng dung dịch chuẩn NaOH với chỉ thị metyl da cam.



$$MgNH_4PO_4 + 2H^+ = Mg^{2+} + NH_4^+ + H_2PO_4^-$$



$$H^+_{(dư)} + OH^- = H_2O$$

Theo các phản ứng trên đlg$_{Mg^{2+}} = \frac{M}{2}$ và đlg$_{PO_4^{3-}} = \frac{M}{2}$

$$\%Mg = \frac{(V_{HCl} \cdot C_{HCl} - V_{NaOH} \cdot C_{NaOH})}{1000} \times \frac{M_{Mg}}{2} \times \frac{100}{a}$$

$$\%PO_4 = \frac{(V_{HCl} \cdot C_{HCl} - V_{NaOH} \cdot C_{NaOH})}{1000} \times \frac{M_{PO_4}}{2} \times \frac{100}{a}$$

Cách tiến hành : Dung dịch chứa Mg^{2+} cho vào cốc 200 ml, thêm 4 - 6 giọt dung dịch HCl 1M : 10ml dung dịch Na_2HPO_4 10% (nếu xác định PO_4^{3-} thì thêm lượng dư dung dịch $MgCl_2$ 5%), 2 - 3 giọt metyl da cam, pha loãng bằng H_2O đến khoảng 80 ml, nếu dung dịch bị đục thì thêm vài giọt HCl đến tan, sau đó thêm tiếp 5 ml HCl nữa. Đun nóng dung dịch đến gần sôi, thêm vào từng giọt dung dịch NH_3 5% vừa thêm vừa khuấy, tới khi dung dịch chuyển sang màu vàng. Thêm tiếp 3 ml NH_3 nữa. Để yên cốc 2 - 3 giờ. Lọc kết tủa bằng giấy lọc băng xanh. Rửa kết tủa bằng nước tới khi nước rửa chảy ra không có ion Cl^- (thử bằng dung dịch $AgNO_3$). Sau đó rửa kết tủa 3 lần bằng dung dịch rượu etylic 5^o. Chuyển toàn bộ kết tủa và giấy lọc vào cốc sạch. Thêm vào đó một lượng dư chính xác dung dịch chuẩn HCl. Khuấy cho kết tủa tan hết. Chuẩn độ lượng HCl dư bằng dung dịch chuẩn NaOH dùng chất chỉ thị metyl da cam.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

2.1. Một chất chỉ thị axit bazơ (HInd) có $pK_a = 3,5$, dạng axit có mầu đỏ, dạng bazơ có mầu vàng. Ta phân biệt dạng axit khi nồng độ của nó lớn hơn dạng bazơ 2,57 lần và phân biệt được mầu của dạng bazơ khi nồng độ của nó lớn hơn dạng axit 8 lần. Tính khoảng đổi mầu của chất chỉ thị.

2.2. Vẽ đường chuẩn độ khi chuẩn độ:

a) Dung dịch HCl 0,1M bằng dung dịch NaOH 0,1M;

b) Dung dịch NaOH 0,01M bằng dung dịch HCl 0,01M.

2.3. Vẽ đường chuẩn độ khi chuẩn độ dung dịch axit HA bằng dung dịch NaOH với $C_{HA} = C_{NaOH} = 0,1M$ trong hai trường hợp sau:

a) HA có $pK_a = 5,0$ và

b) HA có $pK_a = 8,0$

2.4. Vẽ đường chuẩn độ khi chuẩn độ dung dịch NH_3 bằng dung dịch HCl trong hai trường hợp sau:

a) $C_{NH_3} = C_{HCl} = 0,1M$;

b) $C_{NH_3} = C_{HCl} = 0,01M$. Cho $pK_{NH_3} = 4,75$.

2.5. a) Chuẩn độ 25ml dung dịch HCl bằng dung dịch NaOH 0,05M. Tính C_{HCl} nếu thể tích dung dịch NaOH đã dùng là 17,50ml.

b) Tính bước nhảy chuẩn độ nếu chấp nhận sai số của phép chuẩn độ là ±0,2%.

c) Nếu kết thúc việc chuẩn độ trên tại pH = 4,0 thì sai số chuẩn độ bằng bao nhiêu?

2.6. a) Chuẩn độ 50ml dung dịch CH_3COOH hết 24,25ml dung dịch NaOH 0,025M. Tính nồng độ dung dịch axit axêtic.

b) Tính pH của dung dịch sau khi thêm 24,0; 24,5ml dung dịch NaOH.

c) Tính sai số của phép chuẩn độ nếu kết thúc chuẩn độ tại pH = 10.

2.7. a) Chuẩn độ 25ml dung dịch NH_3 0,05M bằng dung dịch HCl 0,1M. Tính pH của dung dịch tại điểm tương đương. Nếu kết thúc chuẩn độ tại pH = 4,0 thì số ml HCl tiêu tốn là bao nhiêu?

b) Tính pH của dung dịch sau khi thêm 12,30; 12,7ml dung dịch HCl.

c) Tính sai sô của phép chuẩn độ nếu kết thúc chuẩn độ tại pH = 5,0.

2.8. Chuẩn độ 50,00ml dung dịch hỗn hợp gồm HCl 0,10M và HA 0,10M (pK_a = 6,00) bằng dung dịch NaOH 0,20M.

a) Tính pH của dung dịch trước khi thêm NaOH.

b) Tính pH của dung dịch sau khi đã chuẩn độ được 99,9% HCl.

c) Tính pH của dung dịch sau khi toàn bộ hai axit đã bị trung hoà.

2.9. Chuẩn độ 50,00ml dung dịch hỗn hợp gồm axit yếu HA_1 0,05M ($pK_{a_1} = 3,75$) và HA_2 0,1M ($pK_{a_2} = 7,50$) bằng dung dịch NaOH.

a) Tính pH tại điểm tương đương thứ nhất và thứ hai

b) Tính sai số chuẩn độ nếu kết thúc chuẩn độ tại pH = 4,40

c) Tính sai số chuẩn độ khi kết thúc chuẩn độ tại pH = 10,0.

2.10. a) Chuẩn độ 25,00ml dung dịch hỗn hợp Na_2CO_3 0,05M và NaOH 0,05M dùng phenolphtalêin làm chỉ thị (pT = 8,0). Tính số ml HCl 0,10M cần dùng để chuẩn độ đến khi vừa mất mầu hồng.

b) Nếu chuẩn độ đến khi xuất hiện mầu hồng của metyl da cam (pT = 4,0) thì thể tích dung dịch HCl cần dùng là bao nhiêu?

2.11. Đun sôi 1,00g mẫu muối amôni thô với lượng NaOH dư. Toàn bộ khí NH_3 bay ra được hấp thụ hết trong 50ml dung dịch H_2SO_4 0,25M. Chuẩn độ lượng H_2SO_4 dư hết 15,68ml dung dịch NaOH 0,05M.

a) Tính hàm lượng % của NH_3 có trong muối amoni

b) Hãy đề nghị một chất chỉ thị cho phép chuẩn độ trên.

2.12 . Tính sai số chỉ thị khi dùng chất chỉ thị có pT:

a) 9 và b) 7 khi chuẩn độ dung dịch CH_3COOH 0,1M bằng dung dịch NaOH 0,1M.

2.13. Bước nhảy tại điểm tương đương khi chuẩn độ các đơn axit yếu phụ thuộc vào cường độ của axit. Hãy tính pH tại điểm tương đương và bước nhảy pH(bươc nhảy pH là hiệu số pH khi chuẩn độ thiếu và thừa 0,2% lượng axit) khi dùng dung dịch NaOH 0,1M để chuẩn độ dung dịch HA 0,1M có các giá trị pK_a như sau:

a) 3,0; b) 4,0; c) 5,0; d) 7,0; e) 9,0.

Tập hợp các kết quả tính được vào một bảng và cho nhận xét.

2.14. Giả sử phải chuẩn độ các dung dịch NH_3 có nồng độ sau: a)1,0M; b) 0,1M; c) 0,01M bằng dung dịch HCl có cùng nồng độ. Hãy tính pH tại điểm tương đương và tại các điểm

chuẩn độ thừa và thiếu 0,2%. Từ các kết quả thu được, cho nhận xét.

2.15. Để xác định hàm lượng CH_3COOH trong một loại axit axêtic đặc bán trên thị trường, ta làm thí nhiệm sau:

Cân vào cốc cân có nắp 4,00g axit đó, hoà tan vào bình định mức 200ml bằng nước cất. Dùng pipet lấy mỗi lần 50ml đem chuẩn độ bằng dung dịch NaOH 0,5M. Kết quả trung bình sau 3 lần chuẩn độ là 32,70ml NaOH. Tính hàm lượng % theo khối lượng của CH_3COOH (M = 60,052) có trong axit thị trường.

Chương III

PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ PHỨC CHẤT

(PHƯƠNG PHÁP PHỨC CHẤT)

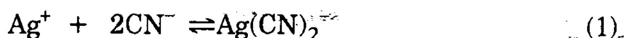
Phương pháp này dựa trên các phản ứng tạo thành các phức chất tan hoặc các muối ít phân ly. Các phản ứng tạo thành phức chất được dùng trong chuẩn độ phải thỏa mãn các yêu cầu của phản ứng dùng trong phân tích thể tích. Do phải thỏa mãn các yêu cầu trên, số các phản ứng được dùng trong chuẩn độ phức chất rất hạn chế.

3.1. Phép chuẩn độ phức chất với phối tử là chất vô cơ

Trong thực tế người ta chỉ dùng phép chuẩn độ này để xác định bạc bằng xianua và ngược lại, dùng Hg(II) để chuẩn độ Cl^- và ngược lại.

3.1.1. Chuẩn độ xianua bằng bạc nitrat bạc (và ngược lại)

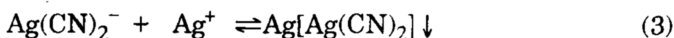
Khi thêm dung dịch $AgNO_3$ vào dung dịch CN^- có phản ứng tạo phức :



$$Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^- \quad (1)$$

$$\beta = \frac{[Ag(CN)_2^-]}{[Ag^+][CN^-]^2} = 7.10^{19} \quad (2)$$

Sau khi Ag^+ đã tạo phức hết với CN^-, 1 giọt Ag^+ dư sẽ xảy ra phản ứng kết tủa :



$$Ag(CN)_2^- + Ag^+ \rightleftharpoons Ag[Ag(CN)_2]\downarrow \quad (3)$$

$$T = [Ag^+][Ag)(CN)_2^-] = 10^{-12} \quad (4)$$

Như vậy theo lập luận trên việc chuẩn độ sẽ kết thúc khi kết tủa trắng $Ag[Ag(CN)_2]$ xuất hiện.

Nhưng bằng tính toán ta thấy kết tủa xuất hiện trước điểm tương đương một ít. Giả sử chuẩn độ dung dịch CN^- 0,2M bằng dung dịch Ag^+ 0,1M.

Khi kết tủa trắng xuất hiện, hầu hết CN^- đã tạo phức với Ag^+ thành $Ag(CN)_2^-$. Thể tích dung dịch lúc này tăng gấp đôi nên nồng độ của phức là $[Ag(CN)_2^-] = \frac{10^{-1}}{2}$. Theo phản ứng (1) ta có $[CN^-] = 2[Ag^+]$.

Thay các giá trị trên vào (2) ta tính được :

$$[Ag^+] = 5{,}6.10^{-8} \qquad (5)$$

Như vậy tại điểm tương đương $[Ag^+]_{td} = 5{,}6.10^{-8}$.

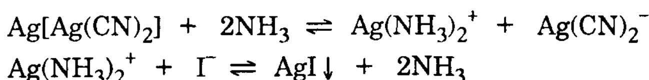
Nhưng thay $[Ag(CN)_2^-] = 0{,}05$ vào (4) ta thấy khi kết tủa xuất hiện thì :

$$[Ag^+] = \frac{10^{-12}}{0{,}05} = 2.10^{-11} \qquad (6)$$

So sánh 2 giá trị (5) và (6) ta thấy $Ag[Ag(CN)_2]$ kết tủa trước điểm tương đương một ít.

Để khắc phục nhược điểm này, người ta tiến hành thí nghiệm trong môi trường NH_3 ($\approx$ 0,2M), mục đích để làm tăng độ tan của $Ag[Ag(CN)_2]$ và thêm dung dịch KI (0,1M) để kết tủa AgI xuất hiện đúng điểm tương đương.

Khi có mặt NH_3 thì có cân bằng

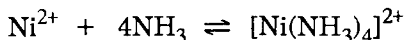


$$Ag[Ag(CN)_2] + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+ + Ag(CN)_2^-$$

$$Ag(NH_3)_2^+ + I^- \rightleftharpoons AgI\downarrow + 2NH_3$$

Phản ứng giữa Ag^+ và CN^- có thể dùng để chuẩn độ một số ion kim loại như Cu^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+} ... bằng phương pháp chuẩn độ ngược vì các ion này tạo được với CN^- những phức bền hơn phức $Ag(CN)_2^-$.

Thí dụ, chuẩn độ Ni^{2+} trong môi trường NH_3, ta thêm dư CN^-, khi đó trong dung dịch có các cân bằng sau :



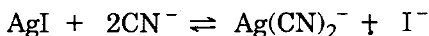
$$Ni^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_4]^{2+}$$



$$[Ni(NH_3)_4{}^{2+}] + 4CN^- \rightleftharpoons [Ni(CN)_4{}^{2-}] + 4NH_3$$

Sau đó dùng $AgNO_3$ để chuẩn độ CN^- dư khi có mặt KI.

Nếu chuẩn độ Ag^+ bằng CN^- thì ta tiến hành chuẩn độ trong môi trường NH_3 với chất chỉ thị là AgI. Khi dư CN^- thì kết tủa AgI sẽ tan.

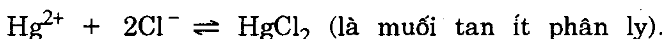


$$AgI + 2CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^- + I^-$$

Trường hợp này điểm cuối của sự chuẩn độ được xác định khi dung dịch chuyển từ đục thành trong.

3.1.2. Chuẩn độ các halogenua bằng muối thủy ngân (II) (Clorat hoặc nitrat)

* Phản ứng chuẩn độ Cl^- bằng Hg^{2+} diễn ra như sau :



$Hg^{2+} + 2Cl^- \rightleftharpoons HgCl_2$ (là muối tan ít phân ly).

Phản ứng này diễn ra theo đúng phương trình. Để xác định điểm cuối của quá trình chuẩn độ, người ta dùng chỉ thị là điphenyl cacbazon hay diphenylcacbazit, các chất chỉ thị này sẽ tạo với ion Hg^{2+} (dư sau điểm tương đương) thành phức có màu tím.

Phản ứng chuẩn độ phải tiến hành trong môi trường có pH 1,5 - 2,0 (khi dùng chất chỉ thị là diphenylcabazit) và 3,0 - 5,5 (khi dùng chỉ thị là diphenylcacbazon).

3.2. Phép chuẩn độ phức chất với phối tử là chất hữu cơ

Việc sử dụng rộng rãi các thuốc thử hữu cơ vào lĩnh vực hóa phân tích đã mở rộng phạm vi ứng dụng của phương pháp chuẩn độ phức chất. Đã có nhiều công trình nghiên cứu về sự tạo phức của axit etylen diamintetraaxetic và các dẫn xuất của nó (gọi chung là complexon) với các cation kim loại, đến nay phương pháp dùng các complexon trong chuẩn độ phức chất (có tên là phương

pháp complexon) chiếm vị trí rất quan trọng trong phân tích định lượng.

Complexon là tên chung để chỉ các thuốc thử là dẫn xuất của axit amino axetic : $HOOC - CH_2 - NH - CH_2 - COOH$.

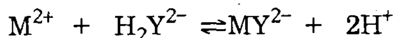
Các dẫn xuất quan trọng nhất được dùng nhiều trong phản ứng tạo phức với ion kim loại là muối dinatri của axit amino tri-axetic (gọi là complexon I hay trilon A); Axit etylen diaminotetra axetic (gọi là complexon II hay trilonBS); Muối dinatri của axit etylen diaminotetra axetic (gọi là complexon III hay trilon B) ; Axit 1,2 - diaminoxyclohexan tetraaxetic (gọi là complexon IV). Các phản ứng tạo phức của các complexon với các cation kim loại xảy ra tương tự nhau (tuy phức có độ bền khác nhau). Trong số các complexon thì complexon III tương đối dễ điều chế và khả năng tạo phức cũng tốt, nên trong phân tích người ta thường dùng complexon III để tạo phức với các ion kim loại. Phương pháp *chuẩn độ complexon cũng thường dùng dung dịch chuẩn là trilon* B.

Complexon III (còn gọi là trilon B) là chất màu trắng, kết tinh ngậm 2 phân tử nước. Công thức phân tử của trilon B là $Na_2H_2C_{10}H_{12}N_2O_8.2H_2O$, thường viết tắt là Na_2H_2Y. Trilon B có đầy đủ tính chất của một chất gốc. Khi hòa tan trilon B vào nước, nó phân ly theo cân bằng sau :

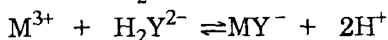


$$Na_2H_2Y \rightarrow 2Na^+ + H_2Y^{2-}$$

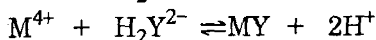
Trilon B là muối của một axit yếu (H_4Y). Trong điều kiện thích hợp H_2Y^{2-} tạo phức bền với các cation kim loại :



$$M^{2+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons MY^{2-} + 2H^+$$



$$M^{3+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons MY^- + 2H^+$$



$$M^{4+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons MY + 2H^+$$

Như vậy, không phụ thuộc vào kim loại có điện tích bao nhiêu, phức tạo thành đều có thành phần 1 : 1. Các phản ứng tạo phức đều giải phóng ra 2 ion H^+ làm cho pH của dung dịch thay đổi trong quá trình chuẩn độ, do đó có thể ảnh hưởng nhiều

đến khả năng tạo phức của các ion kim loại. Vì vậy trong quá trình chuẩn độ, phải giữ cho pH của dung dịch ở trong một khoảng nhất định thích hợp cho sự tạo phức, muốn vậy người ta thường thêm vào dung dịch định phân một lượng dung dịch đệm.

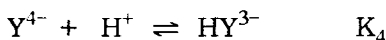
Trong quá trình chuẩn độ ion kim loại bằng trilon B, trong dung dịch có các cân bằng sau :

* Cân bằng phân ly của phức complexonat (để đơn giản hóa ta không viết điện tích của ion)

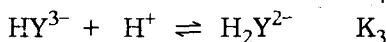


$$MeY \rightleftharpoons Me + Y$$

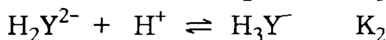
* Anion Y^{4-} phản ứng với các ion H^+ trong dung dịch



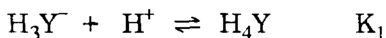
$$Y^{4-} + H^+ \rightleftharpoons HY^{3-} \qquad K_4$$



$$HY^{3-} + H^+ \rightleftharpoons H_2Y^{2-} \qquad K_3$$

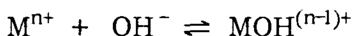


$$H_2Y^{2-} + H^+ \rightleftharpoons H_3Y^- \qquad K_2$$

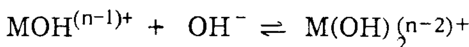


$$H_3Y^- + H^+ \rightleftharpoons H_4Y \qquad K_1$$

* Ion kim loại M^{n+} phản ứng với các ion OH^- hoặc những ion khác có mặt trong dung dịch. Chẳng hạn :



$$M^{n+} + OH^- \rightleftharpoons MOH^{(n-1)+}$$



$$MOH^{(n-1)+} + OH^- \rightleftharpoons M(OH)_2^{(n-2)+}$$

. . . .

Trong trường hợp này hằng số bền của phức được thay bằng hằng số bền điều kiện (β'_{MY}) (xem cách tính β' trong chương III, phần I).

3.2.1. Chất chỉ thị trong phương pháp chuẩn độ complexon

Để xác định điểm cuối trong phương pháp chuẩn độ complexon, người ta dùng một số loại chất chỉ thị. Loại chất chỉ thị được dùng nhiều nhất là các chất màu hữu cơ, chúng có khả năng tạo thành phức màu với ion kim loại (vì vậy chúng được gọi là chất chỉ thị kim loại), trong điều kiện xác định, màu của phức đó khác với màu của chất chỉ thị tự do.

Những chất chỉ thị kim loại được dùng trong chuẩn độ complexon phải thoả mãn các điều kiện sau :

* Phức của chỉ thị với ion kim loại phải kém bền hơn phức của complexonat với kim loại ($\beta_{MeY} > \beta_{MeIn}$).

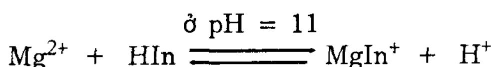
* Màu của phức giữa chất chỉ thị với ion kim loại phải khác với màu của chất chỉ thị tự do trong điều kiện tiến hành chuẩn độ.

* Sự đổi màu phải xảy ra nhanh và rõ rệt, gần điểm tương đương của quá trình chuẩn độ.

* Chất chỉ thị phải có phản ứng đặc trưng riêng với ion kim loại cần xác định.

Các chất chỉ thị kim loại được dùng phổ biến trong phương pháp chuẩn độ complexon là : Eriocrom – T – đen (viết tắt là ETOO) ; Murêxit ; xilen da cam ; tiron ; axit sunfosalixilic ...

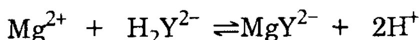
Để thấy rõ cơ chế của sự chuyển màu của chất chỉ thị kim loại trong chuẩn độ complexon, ta lấy một ví dụ cụ thể. Khi chuẩn độ Mg^{2+} bằng trilon B ở pH = 11 dùng chỉ thị là ETOO (ký hiệu là HIn). Chất chỉ thị sẽ tạo phức với ion Mg^{2+} theo phản ứng :



$$Mg^{2+} + HIn \xrightleftharpoons{\text{ở pH = 11}} MgIn^{+} + H^{+}$$

Chất chỉ thị ở dạng tự do (có màu xanh) — Phức của chỉ thị với Mg^{2+} (có màu đỏ)

Như vậy trước khi chuẩn độ, dung dịch có màu đỏ. Khi chuẩn độ, ta nhỏ dần trilon B vào thì :



$$Mg^{2+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons MgY^{2-} + 2H^{+}$$

Complexonat magie

Khi trilon B đã phản ứng hết với ion Mg^{2+} tự do, một giọt trilon B dư sẽ phản ứng với phức $MgIn^{+}$ (vì phức $MgIn^{+}$ kém bền hơn phức complexonat magie MgY^{2-}) theo phản ứng :

$$MgIn + H_2Y^{-2} \rightleftharpoons MgY^{2-} + HIn + H^+$$

(màu đỏ) (xanh)



nên phức màu đỏ bị phá hủy, màu của dung dịch chuyển từ đỏ sang xanh báo hiệu kết thúc sự chuẩn độ.

3.2.2. Các phương pháp chuẩn độ complexon

Dùng phương pháp chuẩn độ complexon ta có thể chuẩn độ được hầu hết các ion kim loại và các anion bằng một trong các cách chuẩn độ sau đây :

a. Chuẩn độ trực tiếp

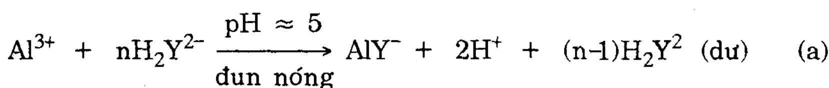
Cách chuẩn độ này được dùng để chuẩn độ những ion kim loại khi tạo được điều kiện chuẩn độ để phản ứng chuẩn độ thoả mãn đầy đủ các điều kiện của phản ứng chuẩn độ thể tích.

Theo cách chuẩn độ này, ta dùng dung dịch chuẩn trilon B để chuẩn độ trực tiếp ion kim loại cần phân tích. Trước khi chuẩn độ cần đưa pH của dung dịch về giá trị thích hợp cho sự tạo phức (thường dùng dung dịch đệm để giữ cho pH của dung dịch không đổi), thêm chất chỉ thị. Thí dụ, chuẩn độ Zn^{2+}, Mg^{2+} trong môi trường đệm $NH_4Cl + NH_3$ có $pH \approx 10$ với chỉ thị ETOO. Chuẩn độ Ca^{2+} trong môi trường kiềm mạnh $pH > 12$: chuẩn độ Ni^{2+} ; Co^{2+} ; Cu^{2+} trong môi trường đệm NH_3 có $pH \approx 11$ với chỉ thị murexit ; chuẩn độ sắt (III) trong môi trường axit ($pH \approx 1 - 2$) với chỉ thị axit sunfosalixilic.

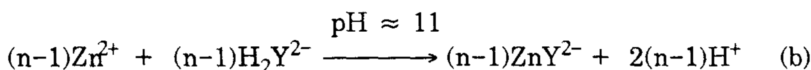
b. Chuẩn độ ngược

Cách chuẩn độ này chỉ dùng khi các ion cần phân tích vì một lý do nào đó không chuẩn độ trực tiếp được, chẳng hạn như không tìm được chất chỉ thị thích hợp, không giữ được ion kim loại cần phân tích trong dung dịch ở pH cần thiết cho việc chuẩn độ hay tốc độ phản ứng giữa ion kim loại với trilon B xảy ra quá chậm.

Nguyên tắc của cách chuẩn độ này là thêm vào dung dịch phân tích một lượng dư xác định dung dịch chuẩn trilon B, tạo mọi điều kiện (như pH, nhiệt độ, thời gian ...) để cho phản ứng giữa ion kim loại cần phân tích với trilon B xảy ra hoàn toàn. Sau đó tiến hành chuẩn độ lượng trilon B dư bằng dung dịch chuẩn muối kim loại (như Zn^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}, Th^{4+} ...) với pH và chất chỉ thị thích hợp. Thí dụ, xác định nhôm (ở pH = 5 đệm urotropin hay axêtat) bằng cách thêm một lượng dư chính xác dung dịch chuẩn trilon B, đun nóng, để yên một thời gian để phản ứng (a) xảy ra hoàn toàn sau đó chuẩn lượng trilon B dư bằng dung dịch chuẩn (b) :



$$Al^{3+} + nH_2Y^{2-} \xrightarrow[\text{đun nóng}]{pH \approx 5} AlY^- + 2H^+ + (n-1)H_2Y^{2} \text{ (dư)} \quad (a)$$

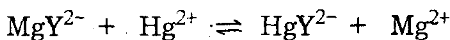


$$(n-1)Zn^{2+} + (n-1)H_2Y^{2-} \xrightarrow{pH \approx 11} (n-1)ZnY^{2-} + 2(n-1)H^+ \quad (b)$$

c. Chuẩn độ thay thế hay chuẩn độ đẩy

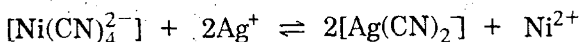
Một số ion kim loại tạo phức complexonat bền hơn rất nhiều phức complexonat magie, nhưng vì lý do nào đó không thể chuẩn độ trực tiếp được, ta có thể chuẩn độ các ion kim loại đó bằng phương pháp đẩy (hay còn gọi là thay thế).

Thí dụ, chuẩn độ Hg^{2+}, ta có thể làm như sau : dùng complexonat magie cho tác dụng với Hg^{2+}, ion Hg^{2+} sẽ phản ứng với MgY^{2-} và đẩy Mg^{2+} ra vì phức HgY^{2-} bền hơn phức MgY^{2-}.



$$MgY^{2-} + Hg^{2+} \rightleftharpoons HgY^{2-} + Mg^{2+}$$

Sau đó chuẩn độ lượng Mg^{2+} bị đẩy ra bằng dung dịch chuẩn trilon B với chất chỉ thị ETOO trong môi trường đệm NH_4Cl + NH_3 có pH = 10. Từ đó suy ra lượng Hg^{2+} cần xác định. Ta cũng có thể dùng một phức không phải complexonat, chẳng hạn để xác định Ag^+, ta cho nó phản ứng với phức $Ni(CN)_4^{2-}$

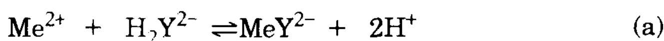


$$[Ni(CN)_4^{2-}] + 2Ag^+ \rightleftharpoons 2[Ag(CN)_2^-] + Ni^{2+}$$

Sau đó chuẩn độ lượng Ni^{2+} bị đẩy ra bằng dung dịch chuẩn trilon B ta sẽ suy ra hàm lượng Ag^{+} cần xác định.

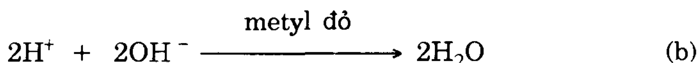
d. Chuẩn độ ion H^{+} được thay thế khi tạo complexonat bằng dung dịch *chuẩn bazơ mạnh*

Trong quá trình tương tác của trilon B với cation kim loại nào đó làm tách ra một lượng tương đương ion hidro (a).



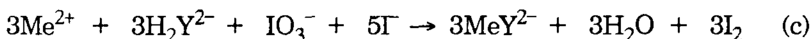
$$Me^{2+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons MeY^{2-} + 2H^{+} \qquad (a)$$

Người ta chuẩn lại lượng ion hidro bằng dung dịch chuẩn kiềm mạnh với chất chỉ thị axit bazơ (b).



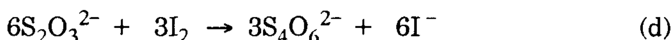
$$2H^{+} + 2OH^{-} \xrightarrow{\text{metyl đỏ}} 2H_2O \qquad (b)$$

hay bằng phương pháp iốt (c)



$$3Me^{2+} + 3H_2Y^{2-} + IO_3^{-} + 5I^{-} \rightarrow 3MeY^{2-} + 3H_2O + 3I_2 \qquad (c)$$

Iốt tách ra được chuẩn lại bằng thiosunfat với chỉ thị hồ tinh bột (d)



$$6S_2O_3^{2-} + 3I_2 \rightarrow 3S_4O_6^{2-} + 6I^{-} \qquad (d)$$

e. Chuẩn độ các anion bằng complexon

Các anion không phản ứng trực tiếp được với trilon B, vì vậy để chuẩn độ các anion, chỉ có thể tiến hành gián tiếp bằng các cách sau :

* Kết hợp phản ứng kết tủa với chuẩn độ complexon. Nguyên tắc của phương pháp này là kết tủa anion cần định lượng bằng một cation kim loại thích hợp, sau đó chuẩn độ lượng cation kim loại dư hoặc trong kết tủa bằng trilon B rồi từ đó tính ra lượng anion cần xác định.

Yêu cầu cơ bản của phương pháp này là kết tủa có thành phần đúng công thức, độ tan nhỏ, tinh khiết. Nếu độ tan của kết tủa trong trilon B không đáng kể thì có thể tiến hành chuẩn độ lượng ion kim loại dư trong dung dịch mà không cần tách kết tủa. Song nếu độ tan của kết tủa trong trilon B đáng kể thì phải

lọc bỏ kết tủa rồi mới chuẩn độ lượng ion kim loại dư trong nước lọc, hoặc đem hòa tan kết tủa bằng dung môi thích hợp rồi chuẩn độ lượng ion kim loại có trong kết tủa.

* Kết hợp phản ứng tạo phức với chuẩn độ complexon. Nguyên tắc của phương pháp này là dùng một muối kim loại thích hợp (dùng dư chính xác) cho tạo phức với anion cần xác định, sau đó chuẩn độ lượng cation kim loại dư bằng trilon B rồi từ đó tính ra lượng anion cần định lượng.

Yêu cầu cơ bản của cách xác định này là phức của cation kim loại với anion cần định lượng phải bền hơn phức của complexonat kim loại.

* Kết hợp phản ứng oxi hóa khử với chuẩn độ complexon

Đối với những anion có thể khử hoặc oxi hóa để chuyển nó thành cation thì nên dùng những chất oxi hóa hay khử thích hợp để chuyển nó thành cation rồi chuẩn độ cation bằng trilon B, từ đó suy ra lượng anion cần xác định.

3.2.3. Chuẩn độ hỗn hợp nhiều ion – Các chất che

Trilon B tạo phức được với nhiều ion kim loại. Do đó muốn chuẩn độ một ion kim loại ta phải tìm điều kiện thích hợp để chỉ cation cần xác định phản ứng với trilon B còn các ion lạ không phản ứng. Một trong các cách thường dùng nhất là che các ion lạ bằng một chất nào đó. Chất dùng để che ion lạ phải thoả mãn các điều kiện sau :

– Chất che không tạo phức với cation cần xác định, hoặc tạo phức kém bền hơn phức complexonat của nó.

– Chất che tạo phức bền với các ion lạ, phức đó phải bền hơn phức complexonat của chúng.

Các chất che thường dùng là :

* KCN dùng để che Fe, Cd, Hg, Cu, Zn, Ag, Ni, Co ...
* Trietanolamin dùng để che Fe, Al, Mn
* Dimeccaptopropanol dùng để che Zn, Cd, Hg, Sb, Sn, Pb, Bi.
* KF dùng để che Al, Fe, Ti, Zr ...

Bằng phương pháp che ta có thể định lượng được :

+ Pb khi có mặt Cu.

+ Ni khi có mặt Al, Fe, Mn.

+ Mg khi có mặt Fe, Al, Cu.

+ Zn trong dung dịch có Al, Mg, Ca v.v...

Ngoài việc sử dụng các chất che, để loại trừ ảnh hưởng của các ion lạ người ta còn dùng các chất kết tủa và kết hợp với nhiều biện pháp khác nhau.

Sau đây ta lấy vài ví dụ :

Thí dụ 1. Xác định Zn và Cd trong cùng hỗn hợp, ta làm như sau : Trước tiên ta chuẩn độ tổng số Zn và Cd bằng trilon B với chất chỉ thị là ETOO. Sau đó thêm natri dietyl dithiocabamat vào, nó sẽ phản ứng với CdY^{2-} và đẩy ra một lượng trilon B tương ứng với lượng Cd. Chuẩn độ lượng trilon B tách ra bằng dung dịch chuẩn Mg^{2+} (hay Zn^{2+}), từ đó ta sẽ tính được hàm lượng của Cd và suy ra lượng Zn.

Thí dụ 2. Xác định Ni và Co trong cùng hỗn hợp ta làm như sau : Trước hết ta chuẩn độ tổng hàm lượng Ni và Co trong dung dịch hỗn hợp bằng trilon B. Lấy dung dịch hỗn hợp khác, kết tủa Co bằng 1 – nitrozo – 2 – naptol tách bỏ kết tủa bằng cách chiết tách phức Co – 1 – nitrozo – 2 – naptol bằng $CHCl_3$. Sau đó chuẩn độ lượng Ni còn lại trong tướng nước bằng trilon B, từ đó tính được Ni và suy ra lượng Co.

Thí dụ 3. Xác định Pb, Zn, Mg, Ni trong cùng hỗn hợp. Thêm một lượng dư chính xác trilon B vào dung dịch hỗn hợp, sau đó chuẩn lượng trilon B dư bằng dung dịch chuẩn Mg^{2+}, từ đó tính được lượng trilon B tương đương với lượng tổng của 4 ion.

Dùng natri dietyl dithiocacbamat để kết tủa Pb, chuẩn độ lượng trilon B tách ra sẽ tính được lượng Pb. Sau đó dùng dimeccaptopropanol để kết tủa kẽm rồi lại chuẩn lượng trilon B tách ra sẽ suy ra lượng Zn. Cuối cùng dùng CN^- để tạo phức bền với Ni^{2+} và lại chuẩn độ lượng trilon B tách ra tương đương với lượng niken. Từ các kết quả nhận được ta sẽ tính được hàm lượng Mg.

3.3. Một số thí dụ về chuẩn độ complexon

3.3.1. Pha chế dung dịch chuẩn complexon (EDTA)

Complexon III $Na_2H_2Y.2H_2O$ (M = 372,24) bán trên thị trường thường không tinh khiết. Muốn có complexon III tinh khiết, hoà tan EDTA bán trên thị trường thành dung dịch bão hoà (≈ 10g trong 100ml nước), thêm chậm rượu etylic vào cho đến khi xuất hiện kết tủa. Lọc, bỏ kết tủa. Thêm vào nước lọc một thể tích rượu bằng thể tích nước lọc. Lọc kết tủa tách ra. Rửa kết tủa bằng axêton, ête, làm khô trong không khí rồi sấy ở 80°C. Muối $Na_2H_2Y.2H_2O$ tinh khiết 100% có khối lượng không đổi đạt được sau khi sấy 4 ngày.

Để pha chế dung dịch EDTA 0,1M, cần hoà tan 37,22g $Na_2H_2Y.2H_2O$ vào nước cất thành 1 lít. Các dung dịch loãng hơn được pha chế bằng cách pha loãng hoặc lấy những lượng cân ít hơn.

Dung dịch EDTA dùng lâu phải được đựng trong lọ làm bằng chất dẻo tổng hợp, không nên đựng bằng lọ thuỷ tinh vì để lâu, các ion kim loại có trong thuỷ tinh sẽ tan vào dung dịch, tác dụng với EDTA và làm thay đổi độ chuẩn của dung dịch.

3.3.2. Pha chế dung dịch đệm, chất chỉ thị

– Dung dịch đệm pH = 10: trộn 70g NH_4Cl với 570ml dung dịch amoniac đặc (D = 0,9g/ml) và pha loãng đến 1 lít.

– Chất chỉ thị eriocrom T đen: cân ~0,5g chỉ thị, thêm 10ml dung dịch đệm pH = 10 ở trên và thêm rượu etylic cho đến 100ml.

Cũng có thể dùng chất chỉ thị ở dạng rắn bằng cách nghiền 0,25g chất chỉ thị với 100g NaCl khan thành bộ mịn. Có thể thay NaCl bằng đường.

– Chất chỉ thị murexit: trộn khoảng 0,5g bột murexit với vài ml nước, lắc kĩ. Để yên cho phần không tan lắng xuống và lấy dung dịch bão hoà ở trên để dùng. Để cho dung dịch luôn luôn mới, hàng ngày cần gạn dung dịch và thêm nước vào.

Có thể dùng dưới dạng rắn bằng cách nghiền 1g chất chỉ thị với 100g NaCl hoặc đường.

Chú ý: Các dung dịch chỉ thị chóng hỏng nên chỉ pha chế trước khi dùng.

3.3.3. Chuẩn độ dung dịch Ca^{2+}, Mg^{2+} bằng dung dịch chuẩn EDTA

Cách tiến hành: Lấy dung dịch chuẩn EDTA vào buret sạch.

a) Dùng pipet lấy 25,00ml dung dịch Mg^{2+} cần chuẩn độ vào bình nón sạch có dung tích 250ml, thêm vào đó 10ml dung dịch đệm (pH = 10), 2 giọt dung dịch chất chỉ thị eriocrom T đen (hay khoảng 1 hạt đỗ xanh chỉ thị rắn), lắc đều. Tiến hành chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn EDTA đến khi mầu dung dịch đổi từ đỏ sang xanh. Làm thí nghiệm 3 lần và lấy kết quả trung bình rồi tính kết quả.

b) Dùng pipet lấy 25,00ml dung dịch Ca^{2+} cần chuẩn độ vào bình nón sạch có dung tích 250ml. Trung hoà dung dịch bằng dung dịch NaOH rồi thêm 5ml dung dịch NaOH 1M, vài giọt chất chỉ thị murexit (hay độ một hạt đỗ xanh chất chỉ thị rắn), lắc đều. Tiến hành chuẩn độ nhanh bằng dung dịch chuẩn EDTA đến khi màu của dung dịch đổi từ xanh sang tím. Lặp lại thí nghiệm 3 lần và lấy kết quả trung bình rồi tính kết quả.

3.3.4. Xác định độ cứng của nước

Độ cứng của nước là do sự có mặt của Ca^{2+}, Mg^{2+} thường tồn tạo dưới dạng hiđrocacbonat. Độ cứng của nước thường được biểu diễn bằng số mili đương lượng ion canxi hoặc số miligam $CaCO_3$ trong một lít nước.

Phương pháp xác định độ cứng của nước dựa trên việc chuẩn độ các ion Ca^{2+} và Mg^{2+} có trong nước bằng complexon, dùng eriocrom T đen làm chỉ thị.

Bởi vì hàm lượng của magie trong nước thấp nên khi chuẩn độ vẫn phải thêm $MgCl_2$ vào nước.

Cách tiến hành: Trước hết cần chuẩn độ sơ bộ để tính gần đúng lượng nước phải lấy để chuẩn độ sao cho tổng số mili đương lượng của canxi và magie có trong 100ml nước cần chuẩn độ không vượt quá 0,5.

Dùng pipet lấy chính xác 50ml nước cần phân tích cho vào bình nón có dung tích 250ml đã rửa sạch. Thêm nước cất đến 100ml. Thêm 10ml hỗn hợp đệm NH_3 + NH_4Cl có pH = 10; 1ml dung dịch $MgCl_2$ 0,02M, một ít chỉ thị eriocrom T đen. Chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn EDTA đến khi màu của dung dịch chuyển từ đỏ sang xanh.

Tính độ cứng của nước theo số mili đương lượng $CaCO_3$ có trong một lít nước.

Chú ý: Tùy theo nguồn gốc của nước mà trong mẫu còn có thể có mặt các ion kim loại như Cu^{2+}, Al^{3+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}. Các ion này cũng tạo phức với EDTA và đặc biệt tạo phức bền với chỉ thị. Trong trường hợp này trước khi chuẩn độ phải thêm các chất che như KCN, axit ascobic, hiđroxilamin để loại bỏ ảnh hưởng của Cu^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{3+} và thêm trietanolamin để che Al^{3+}.

3.3.5. Định lượng hỗn hợp Zn^{2+} và Mg^{2+}

1. Định lượng tổng số Zn^{2+} và Mg^{2+}. Dùng pipet lấy 25.00ml dung dịch phân tích cho vào bình nón sạch có dung tích 250ml. Trung hoà axit bằng dung dịch NaOH (nếu cần). Thêm 10ml dung dịch đệm (NH_3 + NH_4Cl có pH = 10), một ít chỉ thị eriocrom T đen, rồi chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn EDTA hết V_1 ml có nồng độ C_M.

$$C_{Zn^{2+}+Mg^{2+}} = \frac{CV_1}{25.00}$$

2. Định lượng magie. Dùng pipet lấy chính xác 25,00ml dung dịch phân tích cho vào bình nón sạch có dung tích 250 ml. Thêm 10ml dung dịch đệm (NH_3 + NH_4Cl có pH = 10), 2g KCN để che Zn^{2+}, một ít chỉ thị eriocrom T đen và 50 ml nước cất, lắc đều. Chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn EDTA hết V_2 ml

$$C_{Mg^{2+}} = \frac{CV_2}{25,00}$$

Từ kết quả 2 lần thí nghiệm ta sẽ tính được nồng độ của Zn^{2+}.

3.3.6. Định lượng Ni^{2+}

Chuẩn độ trực tiếp

Dùng pipet lấy chính xác 25,00ml dung dịch Ni^{2+} (môi trường axit) không được chứa quá 0,4mg Ni^{2+}. Thêm NH_3 vào dung dịch cho đến khi tạo phức hoàn toàn với Ni^{2}. Thêm chất chỉ thị murexit vào cho đến khi xuất hiện màu vàng rõ (nếu chỉ có màu vàng da cam chứng tỏ pH < 10 thì phải thêm tiếp NH_3 cho đến màu vàng). Pha loãng dung dịch bằng nước cất (thêm độ ≈ 100ml nước cất).

Tiến hành chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn EDTA 0,10M đến khi màu của dung dịch chuyển sang màu tím hoa cà. Gần cuối phép chuẩn độ cần thêm tiếp vài ml NH_3 và lại chuẩn độ cho đến khi màu dung dịch chuyển hẳn từ vàng sang tím xanh rõ.

2. Chuẩn độ ngược

Thêm dư dung dịch chuẩn EDTA vào dung dịch Ni^{2+}. Chuẩn độ EDTA dư bằng dung dịch chuẩn Zn^{2+} hoặc Mg^{2+}.

Cách tiến hành: Dùng pipet lấy chính xác 25,00 ml dung dịch Ni^{2+} ($C \approx 5.10^{-3}M$). Thêm vào 10 ml dung dịch chuẩn EDTA 0,10M, 5ml dung dịch đệm ($NH_3 + NH_4Cl$). Pha loãng với $\approx$ 50ml nước cất. Thêm một ít chỉ thị eriocrom T đen. Chuẩn độ lượng EDTA dư bằng dung dịch chuẩn $ZnSO_4$ hoặc $MgSO_4$ 0,01M đến khi màu dung dịch chuyển từ xanh sang đỏ vàng, hết V ml dung dịch chuẩn.

Tính nồng độ dung dịch Ni^{2+} cần chuẩn độ.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

3.1. Tính giá trị $\alpha_{Y^{4-}(H^+)}$ của anion EDTA (H_4Y) ở các giá trị pH sau: 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0; 11,0; 12,0.

Vẽ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc $\lg\alpha_{Y^{4-}(H^+)}$ theo pH.

3.2. Tính hằng số bền điều kiện của phức:

a) CaY^{2-} ở pH = 12 cho $\lg\beta_{CaY^{2-}} = 10,57$

b) FeY^- ở pH = 10 cho $\lg\beta_{FeY^-} = 25,10$ và $\lg\beta_{FeOH^{2+}} = 2,17$

3.3. Chuẩn độ 20ml Ca^{2+} 0,025M bằng dung dịch EDTA 0,05M ở pH = 10. Tính $[Ca^{2+}]$ tại điểm tương đương.

3.4. Hoà tan 0,1140 g $CaCO_3$ nguyên chất trong HCl và pha loãng thành 250,00ml. Chuẩn độ 25,00ml dung dịch thu được hết 40,25 ml dung dịch EDTA. Tính

a) Nồng độ mol/l của dung dịch EDTA

b) Độ chuẩn của EDTA theo CaO

3.5. Tính độ cứng của một mẫu nước theo số ppm Ca^{2+} biết rằng khi chuẩn độ 100ml nước thì phải dùng hết 6,25ml dung dịch EDTA nói trên.

3.6. Chuẩn độ 25,00 ml dung dịch **X** gồm có Pb^{2+} và Ni^{2+} ở pH = 10 phải dùng hết 21,40ml dung dịch EDTA 0,0202 M (phản ứng với cả hai ion kim loại)

Mặt khác, lấy 25,00ml dung dịch X, thêm KCN dư để che Ni^{2+}. Chuẩn độ hỗn hợp hết 12,05ml EDTA 0,0202M.

Tính nồng độ mol/l của Ni^{2+} và Pb^{2+}.

3.7. Hoà tan 0,650 g một mẫu hợp kim của nhôm. Tách bỏ các nguyên tố gây cản trở, thêm nước đến 250,00ml. Lấy 20,00ml dung dịch, thêm complexonat magie dư (MgY^{2-}) rồi chuẩn độ dung dịch thu được ở pH = 9 dùng eriocrom T đen làm chỉ thị hết 7,60ml dung dịch EDTA 0,10M.

Tính hàm lượng % của Al trong hợp kim.

3.8. Trình bày nguyên tắc của phương pháp chuẩn độ complexon xác định trực tiếp các ion kim loại.

3.9. Trình bày nguyên tắc của phương pháp chuẩn độ complexon để xác định các anion .

3.10. Để định phân Fe (III) và Al (III) trong cùng một hỗn hợp người ta làm như sau: Lấy 50,00 ml dung dịch hỗn hợp điều

chỉnh pH = 2 rồi chuẩn độ Fe (III) bằng dung dịch chuẩn EDTA 0,04016M thì hết 29,61ml. Tiếp theo thêm vào dung dịch ấy 50,00 ml dung dịch EDTA nữa, đun nóng, điều chỉnh pH của dung dịch đến 5 rồi chuẩn độ lượng EDTA dư bằng dung dịch chuẩn Fe (III) 0,03228M thì hết 19,03ml. Tính nồng độ của mỗi ion có trong dung dịch ban đầu.

Chương IV

PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ OXI HÓA - KHỬ

(PHƯƠNG PHÁP OXI HÓA - KHỬ)

Phương pháp này dựa trên phản ứng giữa chất oxi hóa và chất khử của 2 hệ oxi hóa - khử không liên hợp. Các phản ứng oxi hóa - khử được dùng trong phép chuẩn độ oxi hóa - khử đều phải thoả mãn đầy đủ các yêu cầu của phản ứng dùng trong phân tích thể tích.

4.1. Chất chỉ thị dùng trong phương pháp oxi hóa - khử

Để xác định điểm cuối của quá trình chuẩn độ trong phương pháp oxi hóa - khử, người ta thường dùng 2 loại chất chỉ thị sau :

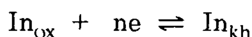
* Chất chỉ thị là các chất hữu cơ có tính oxi hóa - khử, có màu dạng oxi hóa khác với màu của dạng khử và màu thay đổi phụ thuộc vào thế oxi hóa của dung dịch, giống như chất chỉ thị axit bazơ, mầu chỉ thị thay đổi phụ thuộc vào pH của dung dịch. Loại chỉ thị này thường dùng nhất trong phương pháp oxi hóa - khử, ta sẽ khảo sát lý thuyết sự đổi màu của loại chỉ thị này.

* Loại thứ hai gồm các chất có khả năng cho phép nhận ra điểm cuối của sự chuẩn độ, nhưng sự đổi màu của nó không phụ thuộc vào thế oxi hóa của dung dịch như loại một. Thí dụ, dùng dung dịch $KMnO_4$ để chuẩn độ các chất khử như Fe^{2+}, $C_2O_4^{2-}$, H_2O_2 v.v... sau điểm tương đương, dư một giọt dung dịch

$KMnO_4$ thì dung dịch sẽ nhuốm màu hồng. Trong phương pháp chuẩn độ iốt bằng thiosunfat, chất chỉ thị dùng là dung dịch hồ tinh bột, nó sẽ tạo với I_2 một hợp chất màu xanh.

Dưới đây ta xét lý thuyết về sự đổi màu của chất chỉ thị oxi hóa - khử.

Ta ký hiệu chất chỉ thị ở dạng oxi hóa là In_{ox} và dạng khử là In_{kh}. Ta có :



$$In_{ox} + ne \rightleftharpoons In_{kh}$$

Thế oxi hóa của hệ oxi hóa - khử liên hợp này tính bằng phương trình Nec (Nerst).

$$E = E^o + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[In_{ox}]}{[In_{kh}]}$$

Tương tự như các chất chỉ thị axit bazơ, màu sắc của dung dịch được quyết định bởi tỉ số $\frac{[In_{ox}]}{[In_{kh}]}$. Mắt ta có thể phân biệt được màu của dạng nào là tùy thuộc vào độ tương phản giữa hai màu và tỷ số nồng độ của chúng trong dung dịch. Giả sử đối với mắt người bình thường nhận được màu của dạng này khi nồng độ của nó lớn hơn nồng độ dạng kia 10 lần ; tức là :

Khi $\frac{[In_{ox}]}{[In_{kh}]} = 10$ thì dung dịch có màu của dạng In_{ox}, còn khi $\frac{[In_{ox}]}{[In_{kh}]} = \frac{1}{10}$ thì dung dịch có màu của dạng In_{kh}.

Như vậy dung dịch có màu dạng In_{ox} khi $E = E^o + \frac{0,059}{n} \lg 10 = E^o + \frac{0,059}{n}$ và dung dịch có màu dạng In_{kh} khi $E = E^o + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{10} = E^o - \frac{0,059}{n}$.

Vậy khoảng thế đổi màu của chất chỉ thị là $E = E^o \pm \frac{0,059}{n}$.

Thí dụ chất chỉ thị diphenylamin :



$$In_{ox} + 2e \rightleftharpoons In_{kh}. \text{ có } E^o \approx 0{,}76V.$$

Khi thế chuyển màu của chất chỉ thị là $E = 0{,}76 \pm \frac{0{,}059}{2}$ tức là khi thế E > 0,79V dung dịch có màu của dạng In_{ox}.E < 0,73V dung dịch chỉ có màu của dạng In_{kh}.

Khoảng thế chuyển từ 0,79V → 0,73V thì màu dung dịch chuyển từ màu dạng In_{ox} sang màu dạng In_{kh}.

Muốn cho màu của chất chỉ thị thay đổi rõ rệt và sai số chỉ thị không đáng kể thì khoảng thế đổi màu của chất chỉ thị phải nằm trong vùng bước nhảy thế (giống bước nhảy pH trong phương pháp trung hòa) trên đường chuẩn độ và màu của dạng In_{ox} và dạng In_{kh} càng tương phản nhau càng tốt.

Một số chất chỉ thị oxi hóa – khử thường dùng trong chuẩn độ oxi hóa – khử được trình bày trong bảng 4.1.

Bảng 4.1

Một số chất chỉ thị oxi hóa – khử

Chất chỉ thị	E^o(V) khi $[H^+] = 1$	Màu	
		Dạng In_{ox}	Dạng Inkh
Đỏ trung tính	+0,24	Đỏ	không màu
Xanh Metylen	+0,53	Xanh da trời	không màu
Diphenylamin	+0,76	Tím - Xanh	không màu
Axit diphenylamin sunfonic	+0,85	Tím - Đỏ	không màu
Eric glusin A	+1,00	Đỏ	xanh lá mạ
Axit phenylantranilic	+1,08	Tím - Đỏ	không màu
Feroin (phức của Fe^{2+} với O-phenantrolin)	+1,14	Xanh da trời nhạt	đỏ
Axit O, O' - diphenylamin dicacboxylic	+1,26	Tím - Xanh	không màu

4.2. Sự thay đổi thế (E) của dung dịch trong quá trình chuẩn độ (đường cong chuẩn độ) - Cách chọn chất chỉ thị

Giống như phương pháp trung hòa, trong phương pháp oxi hóa khử, thế của dung dịch sẽ thay đổi theo thể tích của dung dịch chuẩn thêm vào dung dịch cần chuẩn độ. Đường biểu diễn thế của dung dịch (E) theo thể tích của dung dịch (V) chuẩn thêm vào là đường cong chuẩn độ.

Muốn vẽ đường chuẩn độ ta tính thế của dung dịch (theo phương trình Nec) sau mỗi lần thêm thuốc thử. Để dễ hiểu ta lấy thí dụ cụ thể sau :

Thí dụ 1. Vẽ đường chuẩn độ khi chuẩn độ V_o ml dung dịch Fe^{2+} có nồng độ mol/l là Co bằng dung dịch Ce^{4+} (pha từ amoni trisunfat xeri (IV) : $(NH_4)_2[Ce(SO_4)_3]$) có nồng độ mol/ l là C.

Phản ứng chuẩn độ :



$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Ce^{3+} + Fe^{3+}$$

Trong phản ứng này $đlg_{Ce^{4+}} = M$ và $đlg_{Fe^{2+}} = M$, nên nồng độ đương lượng bằng nồng độ mol/l.

Tính $V_{tđ}$:

$$V_oC_o = V_{tđ}.C$$

$$V_{tđ} = \frac{V_oC_o}{C}$$

a) Khi thêm V ml dung dịch Ce^{4+} với $V < V_{tđ}$ (trước điểm tương đương), tính nồng độ Fe^{3+} và Fe^{2+} dễ hơn là tính nồng độ của Ce^{3+} và Ce^{4+}, nên ta tính thế (E) của dung dịch theo cặp Fe^{3+}/Fe^{2+}.

$$E = E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Trong đó : $[Fe^{3+}] = \dfrac{CV}{V_o + V}$

$$[Fe^{2+}] = C_{Fe^{2+}} - [Fe^{3+}] = \frac{C_oV_o}{V_o + V} - \frac{CV}{V_o + V} = \frac{C_oV_o - CV}{V_o + V}$$

Do đó : $\dfrac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \dfrac{CV}{V_o + V} \times \dfrac{V_o + V}{C_oV_o - CV} = \dfrac{CV}{C_oV_o - CV}$

Vậy : $E = E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0{,}059 \lg \dfrac{CV}{C_oV_o - CV}$

b) Khi thêm V ml Ce^{4+} bằng V_{td} ($V = V_{td}$) tức là tại điểm tương đương. Tại điểm tương đương, theo phản ứng chuẩn độ ta có :

$$[Fe^{2+}] = [Ce^{4+}] \qquad (a)$$

$$[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}] \qquad (b)$$

Thế của dung dịch bằng E_{td}. Tính E_{td} theo cặp oxi hóa khử liên hợp nào trong hệ dung dịch cũng được :

$$E_{td} = E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0{,}059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$E_{td} = E^o_{Ce^{4+}/Ce^{2+}} + 0{,}059 \lg \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$$

hay: $2E_{td} = E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + E^o_{Ce^{4+}/Ce^{2+}} + 0{,}059 \lg \dfrac{[Fe^{3+}][Ce^{4+}]}{[Fe^{2+}][Ce^{3+}]}$

Thay giá trị từ (a) và (b) vào ta còn :

$$E_{td} = \frac{E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + E^o_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}}{2}$$

c) Khi thể tích dung dịch Ce^{4+} thêm vào lớn hơn V_{td} ($V > V_{td}$) tức là sau điểm tương đương. Lúc này ta tính nồng độ Ce^{3+} và Ce^{4+} dễ dàng hơn tính nồng độ của Fe^{3+} và Fe^{2+}, nên sau điểm tương đương ta tính thế của dung dịch theo cặp Ce^{4+}/Ce^{3+}.

$$E = E^o_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} + 0{,}059 \lg \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$$

Trong đó : nồng độ Ce^{4+} được tính theo lượng Ce^{4+} dư.

$$[Ce^{4+}] = \frac{CV - CV_{td}}{V_o + V} = \frac{C(V - V_{td})}{V_o + V}$$

còn : $[Ce^{3+}] = \frac{CV_{td}}{V_o + V} = \frac{C_oV_o}{V_o + V}$

Do đó : $\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} = \frac{C(V - V_{td})}{V_o + V} \times \frac{V_o + V}{C_oV_o} = \frac{C(V - V_{td})}{C_oV_o}$

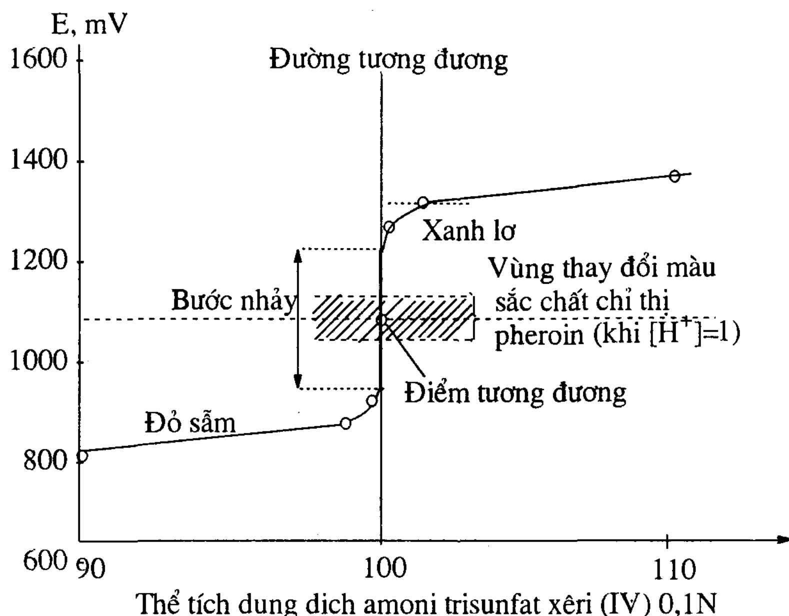
Vậy : $E = E^o_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} + 0,059 \lg \frac{C(V - V_{td})}{C_oV_o}$

Áp dụng các công thức tính toán trên, ta tính sự biến đổi thế (E) của dung dịch khi chuẩn độ 100 ml dung dịch Fe^{2+} 0,1M bằng dung dịch Ce^{4+} 0,1M. (Các kết quả tính toán được ghi trong bảng 4.2 với $E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77$ V và $E^o_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = 1,45$ V).

Bảng 4.2

Sự biến thiên thế (E) của dung dịch khi chuẩn độ dung dịch Fe^{2+} 0,1M bằng dung dịch Ce^{4+} 0,1M

Thể tích (V ml) dd Ce^{4+} thêm vào	Phần đã được chuẩn (F)	$\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}}$	$\frac{Ce^{4+}}{Ce^{3+}}$	Tính E (V)
$V < V_d$				
50	0,5	1		E = 0,77 + 0,059 lg 1 = 0,77
90	0,9	~10		E = 0,77 + 0,059 lg 10 = 0,83
99	0,99	~100		E = 0,77 + 0,059 lg 100 = 0,89
99,9	0,999	~1000		E = 0,77 + 0,059 lg 1000 = 0,95
$V = V_{td}$				
100	1,00			$E = \frac{0,77 + 1,45}{2} = 1,11$
$V > V_{td}$				
100,1	1,001		~10^3	E = 1,45 + 0,059 lg 10-3 = 1,27
101	1,01		~10^2	E = 1,45 + 0,059 lg 10^{-2} = 1,33
110	1,1		~10^1	E = 1,45 + 0,059 lg 10^{-1} = 1,39
220	2,0		1	E = 1,45 + 0,059 lg 1 = 1,45

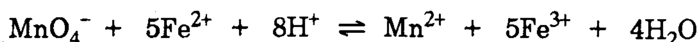


Hình 4.1. Đường cong chuẩn độ dung dịch muối sắt (II) 0,1N bằng dung dịch xeri (IV) sunfat 0,1N

Biểu diễn kết quả tính toán được (E) theo V dung dịch Ce^{4+} thêm vào (F) ta được hình 4.1.

Thí dụ 2. Chuẩn độ $V_o$ml dung dịch Fe^{2+} có nồng độ mol/l là Co bằng dung dịch $KMnO_4$ có nồng độ mol/l là C trong môi trường H_2SO_4 có $[H^+] = 1$.

Phản ứng chuẩn độ :



$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

Trong phản ứng này :

$$đlg_{MnO_4^-} = \frac{M}{5} \rightarrow$$ nồng độ đương lượng bằng 5C

$$đlg_{Fe^{2+}} = M \rightarrow$$ nồng độ đương lượng bằng Co.

Tính $V_{tđ}$: $V_oC_o = V_{tđ}.5C$

$$V_{tđ} = \frac{V_oC_o}{5C}$$

a) Khi $V < V_{tđ}$, ta tính thế của đung dịch theo cặp Fe^{3+}/Fe^{2+}

$$E = F^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,059 \lg \frac{5CV}{C_oV_o - 5CV}$$

b) Khi $V = V_{tđ}$, theo phản ứng chuẩn độ, tại điểm tương đương thì :

$$[Fe^{3+}] = 5 [Mn^{2+}]$$
$$[Fe^{2+}] = 5 [M_nO_4^-]$$

Do đó : $$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-]} \rightarrow \frac{[Fe^{3+}][MnO_4^-]}{[Fe^{2+}][Mn^{2+}]} = 1$$

Tính $E_{tđ}$: $$E_{tđ} = E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$5 \times E_{tđ} = E^o_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} \text{ (vì } [H^+] = 1)$$

Từ 2 phương trình trên ta có :

$$6E_{td} = E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 5E^o_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + 0,059 \lg \frac{[Fe^{3+}][MnO_4^-]}{[Fe^{2+}][Mn^{2+}]}$$

Do đó : $$E_{td} = \frac{E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 5 E^o_{MnO_4^-/Mn^{2+}}}{6}$$

c) Khi $V > V_{tđ}$, tính thế của dung dịch theo cặp MnO_4^-/Mn^{2+} :

$$E = E^{o}_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} \text{ (vì } [H^+] = 1).$$

với : $[M_nO_4^-] = \dfrac{5CV - V_oC_o}{V_o + V}$; $[Mn^{2+}] = \dfrac{V_o \cdot C_o}{V_o + V}$

Tỷ số : $\dfrac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} = \dfrac{5CV - V_oC_o}{V_oC_o}$

$$E = E^{o}_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{5CV - V_oC_o}{V_oC_o}$$

Dùng các công thức trên, ta cũng có thể tính toán được sự biến đổi thế (E) của dung dịch khi chuẩn độ 20 ml dung dịch Fe^{2+} 0,1M bằng dung dịch $KMnO_4$ 0,1N trong môi trường H_2SO_4 có $[H^+] = 1$, với $E^{o}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77V$ và $E^{o}_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1,55V$. Vẽ đường chuẩn độ ta cũng được đường cong có dạng giống như hình 4.1.

Qua đường chuẩn độ vẽ trên hình 4.1, ta thấy :

* Đường chuẩn độ trong phương pháp oxi hóa khử cũng có bước nhảy thế ở điểm tương đương giống như đường chuẩn độ trong phương pháp trung hòa có bước nhảy pH.

* Bước nhảy thế cũng phụ thuộc vào nồng độ của các dung dịch, thế của các cặp oxi hóa khử. Nồng độ các chất tham gia phản ứng càng lớn và thế oxi hóa khử tiêu chuẩn của các cặp oxi hóa khử khác nhau càng nhiều thì bước nhảy thế càng dài.

* Dựa vào bước nhảy thế, ta sẽ chọn được những chất chỉ thị thích hợp cho quá trình chuẩn độ, đó là những chất chỉ thị có khoảng thế đổi màu nằm trong khoảng bước nhảy thế.

Để chọn chất chỉ thị thích hợp cho phép chuẩn độ, ngoài việc vẽ đường chuẩn độ, người ta còn dùng cách tính sai số. Ta xét mấy thí dụ sau :

Thí dụ 1. Tính sai số khi chuẩn độ dung dịch Fe^{2+} bằng dung dịch $KMnO_4$ có cùng nồng độ là 0,1N trong môi trường $[H^+] = 1$ nếu kết thúc chuẩn độ khi thế của dung dịch bằng 0,95V và 1,515V.

Bài giải :

Sai số của phép chuẩn độ mắc phải là do việc kết thúc chuẩn độ ở thế không trùng với thế ở điểm tương đương ($E_{tđ}$).

Tính $E_{tđ}$:



$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

$$E_{tđ} = \frac{E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 5E^o_{MnO_4^-/Mn^{2+}}}{6}$$

$$= \frac{0,77 + 5 \times 1,55}{6} = 1,42V$$

a) Khi kết thúc chuẩn độ ở thế là 0,95V ($E_c = 0,95$) tức là việc chuẩn độ kết thúc trước điểm tương đương. Thế dung dịch tính theo cặp Fe^{3+}/Fe^{2+}. Ta có :

$$0,95 = 0,77 + 0,059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Rút ra : $$\lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \frac{0,95 - 0,77}{0,059} = 3$$

tức là : $$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 10^3 = \frac{1000}{1} \quad (^*)$$

$$S\% = \frac{\text{Lượng } Fe^{2+} \text{ đã được chuẩn} - \text{Lượng } Fe^{2+} \text{ ban đầu}}{\text{Lượng } Fe^{2+} \text{ ban đầu}} \times 100$$

$$S\% = \frac{\text{Lượng } Fe^{2+} \text{ chưa được chuẩn}}{\text{Lượng } Fe^{2+} \text{ ban đầu}} \times 100$$

Nhìn vào biểu thức (*) ta thấy nếu lượng Fe^{2+} chưa bị chuẩn là 1 thì lượng Fe^{2+} đã được chuẩn (chuyển thành Fe^{3+}) sẽ là 1000.

Vậy $$S\% = \frac{-1}{1000 + 1} \times 100 = -0{,}1\%$$

b) Khi kết thúc chuẩn độ ở thế 1,515V (E_c = 1,515) tức là việc chuẩn độ kết thúc sau điểm tương đương. Thế của dung dịch tính theo cặp MnO_4^-/Mn^{2+} Ta có :

$$1{,}515 = 1{,}55 + \frac{0{,}059}{5}\lg\frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} \quad (\text{vì } [H^+] = 1)$$

Rút ra: $$\lg\frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} = \frac{(1{,}515 - 1{,}55)\,5}{0{,}059} = -3.$$

Vậy : $$\frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} = 10^{-3} = \frac{1}{1000}.$$

$$S\% = \frac{\text{Lượng } MnO_4^- \text{ đã dùng} - \text{Lượng } MnO_4^- \text{ đã phản ứng với } Fe^{2+}}{\text{Lg } MnO_4^- \text{ đã phản ứng với } Fe^{2+}} \cdot 100$$

Lượng MnO_4^- đã phản ứng với Fe^{2+} chuyển thành Mn^{2+}, nên :

$$S\% = \frac{\text{Lượng } MnO_4^- \text{ dư}}{\text{Lượng } Mn^{2+}} \times 100 = \frac{1}{1000} \times 100 = 0{,}1\%.$$

Thí dụ 2. Cần phải kết thúc việc chuẩn độ dung dịch Fe^{2+} bằng dung dịch Ce^{4+} có cùng nồng độ là 0,1M ở thế bằng bao nhiêu để sai số của phép chuẩn độ không quá 0,1%.

Bài giải :

Sai số không quá 0,1% có nghĩa là sai số của phép chuẩn độ nằm trong khoảng −0,1% đến +0,1%.

a) Sai số -0,1%, tức là kết thúc chuẩn độ trước điểm tương đương. Điều đó có nghĩa là còn 0,1% Fe^{2+} chưa được chuẩn và đã có 99,9% Fe^{2+} đã được chuẩn và biến thành Fe^{3+}. Vậy :

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \frac{99,9}{0,1} = \frac{1000}{1} = 10^3$$

Kết thúc trước điểm tương đương nên tính thế dung dịch theo cặp Fe^{3+}/Fe^{2+}

$$E_c = 0,77 + 0,059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$E_c = 0,77 + 0,059 \lg 10^3 = 0,95 \text{ V.}$$

b) Sai số +0,1%, tức là kết thúc chuẩn độ sau điểm tương đương. Điều đó có nghĩa là sau khi chuẩn độ đã dư 0,1% Ce^{4+} so với lượng Ce^{4+} đã dùng để chuẩn độ Fe^{2+} và chuyển thành Ce^{3+}. Vậy $Ce^{4+}_{(dư)}$ = 0,1% thì Ce^{3+} = 100%.

$$\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} = = \frac{0,1}{100} = 10^{-3}$$

Kết thúc chuẩn độ sau điểm tương đương nên tính thế của dung dịch theo cặp Ce^{4+}/Ce^{3+}.

$$E_c = 1,45 + 0,059 \lg \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$$

$$E_c = 1,45 + 0,059 \lg 10^{-3} = 1,273 \text{ (V).}$$

Vậy muốn sai số của phép chuẩn độ nằm trong khoảng 0,1% thì phải kết thúc chuẩn độ khi thế của dung dịch nằm trong khoảng 0,95V - 1,273V. Điều đó có nghĩa là muốn sai số phép chuẩn độ là 0,1% thì phải chọn chất chỉ thị có khoảng thế đổi màu nằm trong khoảng 0,95 - 1,27V.

4.3. Một số phương pháp oxi hóa khử hay dùng

4.3.1. Phương pháp pemanganat

Đặc điểm chung của phương pháp : Phương pháp pemanganat dựa trên phản ứng oxi hóa của ion MnO_4^-. Khả năng oxi hóa của ion MnO_4^- phụ thuộc nhiều vào độ axit của môi trường phản ứng.

– Trong môi trường axit mạnh MnO_4^- bị khử về Mn^{2+}.

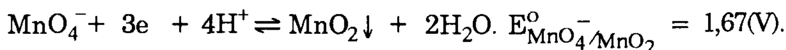


$$MnO_4^- + 5e + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$

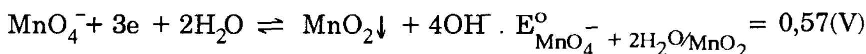


Thí dụ : $MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5Fe^{2+} + 4H_2O$

– Trong môi trường axit yếu, trung tính hay kiềm thì MnO_4^- chỉ bị khử tới MnO_2.



$$MnO_4^- + 3e + 4H^+ \rightleftharpoons MnO_2\downarrow + 2H_2O.\ E^o_{MnO_4^-/MnO_2} = 1,67(V).$$



$$MnO_4^- + 3e + 2H_2O \rightleftharpoons MnO_2\downarrow + 4OH^-.\ E^o_{MnO_4^- + 2H_2O/MnO_2} = 0,57(V)$$

Có thể giải thích khả năng oxi hóa khác nhau của MnO_4^- trong môi trường axit và môi trường kiềm bằng sơ đồ chuyển hóa giữa MnO_2 và ion Mn^{2+} như sau :



$$MnO_2 + 2e + 4H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O \qquad (*)$$

Trong môi trường axit, cân bằng (*) sẽ chuyển dịch về phía phải tạo thành Mn^{2+}. Như vậy có thể coi rằng trong môi trường axit MnO_4^- trước tiên bị khử thành MnO_2 sau đó vì nồng độ ion H^+ trong dung dịch cao nên lập tức MnO_2 bị khử tiếp xuống Mn^{2+}.

Trong môi trường trung tính hay kiềm thì MnO_4^- bị khử tới MnO_2 và không bị khử tiếp nữa vì trong môi trường này cân bằng (*) chuyển dịch sang trái, tạo thành MnO_2.

Như vậy khả năng oxi hóa của MnO_4^- trong môi trường axit lớn hơn rất nhiều so với trong môi trường kiềm. Hơn nữa trong môi trường axit, sản phẩm khử là Mn^{2+} không màu, nên chính $KMnO_4$ cũng là chỉ thị cho quá trình chuẩn độ, vì sau điểm tương đương 1 giọt dung dịch $KMnO_4$ dư cũng đủ làm cho dung dịch chuyển từ không màu sang màu hồng. Trong khi đó nếu tiến hành chuẩn độ trong môi trường kiềm hoặc trung tính hay axit yếu thì sản phẩm khử sẽ là MnO_2 là chất kết tủa màu nâu sẫm, ảnh hưởng đến việc xác định điểm cuối của quá trình chuẩn độ. Vì vậy trong thực tế người ta chỉ dùng phương pháp pemanganat

để chuẩn độ các chất khử trong môi trường axit mạnh. Để điều chỉnh môi trường axit, dùng H_2SO_4 chứ không dung HCl (vì Cl^- khử được MnO_4^- và biến thành Cl_2) và cũng không dùng HNO_3 vì HNO_3 là chất oxi hóa mạnh, nó sẽ oxi hóa chất khử làm kết quả chuẩn độ sẽ sai.

Kali pemanganat ($KMnO_4$) không phải là chất gốc vì nó thường không tinh khiết, bao giờ cũng chứa tạp chất là sản phẩm khử MnO_2. Ngoài ra $KMnO_4$ là chất oxi hóa mạnh, dễ bị khử bởi các chất hữu cơ có lẫn trong nước, trong bụi không khí, bị phân hủy bởi ánh sáng ... Do đó dung dịch $KMnO_4$ pha xong phải đựng trong lọ có màu nâu, đậy kín và để yên một thời gian mới được dùng, trước khi dùng phải xác định lại nồng độ bằng dung dịch chuẩn là axit oxalic.

Dùng phương pháp pemanganat có thể xác định được nhiều chất vô cơ và hữu cơ khác nhau bằng các cách chuẩn độ khác nhau.

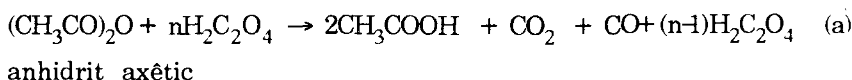
a) Các chất khử : các kim loại (Fe, Bi, Ag, Cd, Zn, kim loại đất hiếm v. v...), các phi kim (Sb, As, P, v.v...) các ion hóa trị thấp có khả năng cho hợp chất của nguyên tố ở hóa trị cao (Fe^{2+}, Cr^{2+}, Mn^{2+}, Sn^{2+}, Cu^{2+}, Ti^{3+}, V(III), V(IV), Mo(III), U(IV), W(IV) ; As(III) v.v...) ion phi kim như Cl^-, Br^-, I^-, S^{2-} v.v... các chất là những ion phức tạp (SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, TeO_3^{2-}, SeO_3^{2-}, SCN^-, CN^-, NO_2^-, $[Fe(CN)_6]^{4-}$: các axit poli và oxicacboxilic ($H_2C_2O_4$, $HOOC-CH_2-COOH$, v.v...) các andehit, các axit fomic, uric, ascobic, sunfonic, đường, poliphenol, các hợp chất không no và nhiều sản phẩm khác.

b) Các chất oxi hóa : Fe^{3+}, Ce(IV), U(VI), Mo(VI) ; W(VI), Cr(VI), MnO_2, PbO_2, NO_3^-, BrO_3^-, ClO_3^-, IO_3^- v.v...

Phương pháp pemanganat có các ưu điểm sau :

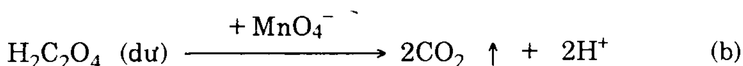
- Không phải dùng chất chỉ thị.
- Pemanganat có thế oxi hóa khử cao $E^o_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1,55V$) nên có thể xác định được nhiều chất khi chúng không thể chuẩn được bằng các chất oxi hóa yếu.

– Pemanganat dễ kiếm, rẻ, dùng $KMnO_4$ có thể chuẩn độ được cả nhưng chất không có tính oxi hóa khử, ví dụ xác định được Ca^{2+} bằng cách kết tủa với oxalat sau đó chuẩn độ lượng chất khử dư hoặc hòa tan kết tủa sẽ tính được lượng canxi ; xác định anhidrit axetic dựa trên phản ứng của nó với axit oxalic (a) sau đó chuẩn lượng dư axit oxalic bằng $KMnO_4$ (b).



$$(CH_3CO)_2O + nH_2C_2O_4 \rightarrow 2CH_3COOH + CO_2 + CO + (n-1)H_2C_2O_4 \quad (a)$$

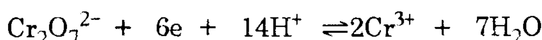
anhidrit axêtic



$$H_2C_2O_4 \text{ (dư)} \xrightarrow{+MnO_4^-} 2CO_2 \uparrow + 2H^+ \quad (b)$$

4.3.2. Phương pháp dicromat

Đặc điểm chung của phương pháp dicromat dựa trên phản ứng oxi hóa của ion dicromat ($Cr_2O_7^{2-}$) trong môi trường axit.



$$Cr_2O_7^{2-} + 6e + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$E^o_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} = 1,36 \text{ (V)}$$

Thế oxi hóa của hệ $Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}$ cũng phụ thuộc rất nhiều vào nồng độ của ion H^+. $K_2Cr_2O_7$ oxi hóa yếu hơn $KMnO_4$. Phương pháp dicromat có một số ưu điểm sau :

* $K_2Cr_2O_7$ dễ điều chế được tinh khiết, $K_2Cr_2O_7$ là chất gốc nên dung dịch chuẩn $K_2Cr_2O_7$ dễ điều chế, dễ bảo quản và bền lâu.

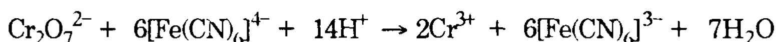
* Tiến hành chuẩn độ trong môi trường axit H_2SO_4, H_3PO_4 và cả HCl (vì $E^o_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} = 1,36(V)$ cũng bằng $E_{Cl_2/2Cl^-}$). Tuy vậy không được tiến hành chuẩn độ trong môi trường HCl $\geqslant$ 2M vì trong điều kiện đó, nồng độ Cl^- rất lớn nên làm giảm thế của cặp $Cl_2/2Cl^-$, do đó $Cr_2O_7^{2-}$ sẽ oxi hóa được một phần Cl^- thành Cl_2.

Sản phẩm của phản ứng khử $Cr_2O_7^{2-}$ là ion Cr^{3+} có màu xanh. Ở điểm cuối của quá trình chuẩn độ không thể nhận ra được màu da cam do 1 giọt dung dịch $K_2Cr_2O_7$ dư, do vậy để xác định điểm cuối của quá trình chuẩn độ ta phải dùng chất chỉ thị oxi hóa khử. Chất thỉ thị thường dùng trong phương pháp dicromat là diphenylamin (có E^0 = 0,76V), muối natri (hay Bari) diphenylaminsunfonat (có E^0 = 0,84V), chất chỉ thị này dễ tan trong nước hơn diphenylamin và sự đổi màu rõ rệt hơn (từ không màu sang tím đỏ). Cũng có thể dùng axit phenylantranilic (E^0 = 1,08V, dạng oxi hóa có màu tím, còn dạng khử không màu).

Kali dicromat có khả năng oxi hóa được nhiều chất vô cơ và hữu cơ : Fe(II) ; Mn(III) ; Ti(III) ; SO_3^{2-} ; $[Fe(CN)_6]^{4-}$; AsO_3^{3-} ; I^-, rượu, hidroquinol, glixerin, axit ascobic, thioure v.v...

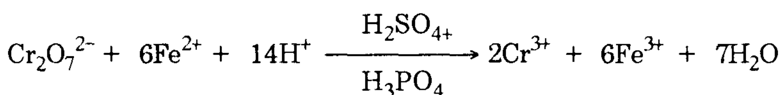
Dưới đây là một vài phản ứng oxi hóa khử đặc trưng của dicromat dùng trong phân tích chuẩn độ.

- Oxi hóa hexaxianoferat (II) :



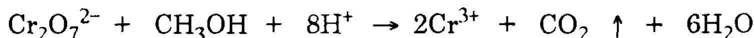
$$Cr_2O_7^{2-} + 6[Fe(CN)_6]^{4-} + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 6[Fe(CN)_6]^{3-} + 7H_2O$$

- Oxi hóa Fe(II) :



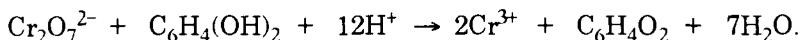
$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \xrightarrow[H_3PO_4]{H_2SO_{4+}} 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

- Oxi hóa rượu metylic :



$$Cr_2O_7^{2-} + CH_3OH + 8H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + CO_2\uparrow + 6H_2O$$

- Oxi hóa hidroquinol :

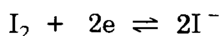


$$Cr_2O_7^{2-} + C_6H_4(OH)_2 + 12H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + C_6H_4O_2 + 7H_2O.$$

4.3.3. Phương pháp iot – thiosunfat

Đặc điểm chung của phương pháp iot – thiosunfat

Phương pháp này dựa trên phản ứng oxi hóa của I_2 và phản ứng khử của I^- :

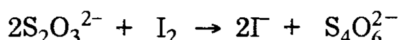


$$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-$$

$$E^o_{I_2/2I^-} = 0{,}54V.$$

Căn cứ vào giá trị E^o ta thấy I_2 là chất oxi hóa yếu hơn $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, nhưng I^- lại là chất khử mạnh. Nhiều chất khử có thể bị I_2 oxi hóa, nhưng cũng có nhiều chất oxi hóa bị I^- khử. Cho nên trong phân tích, người ta thường dùng cả hai tính chất oxi hóa và khử của I_2 và I^- để xác định cả chất khử và chất oxi hóa.

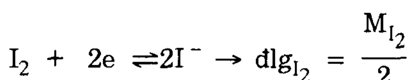
Trong phương pháp này người ta thường dùng phản ứng của thiosunfat ($S_2O_3^{2-}$) với iốt, vì thế phương pháp này thường có tên gọi ghép lại là phương pháp iot-thiosunfat phản ứng giữa iot và thiosunfat xảy ra theo phương trình



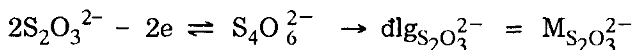
$$2S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

ion–thiosunfat ion-tetrathionat

$$E^o_{S_4O_6^{2-}/2S_2O_3^{2-}} = 0{,}1V$$



$$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^- \rightarrow đlg_{I_2} = \frac{M_{I_2}}{2}$$



$$2S_2O_3^{2-} - 2e \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} \rightarrow đlg_{S_2O_3^{2-}} = M_{S_2O_3^{2-}}$$

Để nhận ra điểm cuối của quá trình chuẩn độ người ta dùng chất chỉ thị là hồ tinh bột. Hồ tinh bột không phải là chất chỉ thị oxi hóa khử mà nó chỉ có tính chất hấp phụ I_2, có màu xanh đậm. Khi sử dụng chất chỉ thị hồ tinh bột, ta phải lưu ý, nếu dùng dung dịch I_2 để chuẩn độ dung dịch $Na_2S_2O_3$ thì ta có thể thêm chất chỉ thị hồ tinh bột ngay từ đầu, trong quá trình chuẩn độ dung dịch không màu, sau điểm tương đương, có dư 1 giọt dung dịch I_2 dung dịch sẽ có màu xanh. Nhưng khi chuẩn độ I_2 bằng dung dịch $Na_2S_2O_3$ thì không được cho chỉ thị hồ tinh bột ngay từ đầu, bởi vì nếu thêm hồ tinh bột từ đầu,

nó sẽ hấp phụ I_2, I_2 bị hấp phụ lên hồ tinh bột bị giải hấp rất chậm nên khi chuẩn độ lượng $Na_2S_2O_3$ đã dư mà màu xanh vẫn chưa mất, do đó chuẩn độ sẽ quá điểm tương đương rất nhiều nên kết quả sai. Bởi vậy khi chuẩn độ I_2 bằng dung dịch $Na_2S_2O_3$ chỉ được thêm hồ tinh bột khi quá trình chuẩn độ gần kết thúc nghĩa là khi dung dịch còn lại rất ít I_2 (dung dịch lúc đó có màu vàng rất nhạt, như màu của rơm nên gọi là màu vàng rơm), dung dịch lúc đó có màu xanh, nhỏ từ từ từng giọt dung dịch Na_2SO_3 vừa nhỏ vừa lắc mạnh đến khi dung dịch mất màu xanh thì đó là điểm cuối của sự chuẩn độ.

Xác định chất khử

Ta có thể dùng I_2 để xác định nhiều chất khử bằng phương pháp chuẩn độ ngược, nguyên tắc như sau : thêm một lượng dư xác định dung dịch I_2 đã biết nồng độ vào dung dịch chất khử, sau khi phản ứng xảy ra hoàn toàn, ta chuẩn độ lượng I_2 dư bằng dung dịch chuẩn $Na_2S_2O_3$.

Thí dụ xác định SO_3^{2-}, AsO_3^{3-}, H_2S, Sn^{2+} ...



$$SO_3^{2-} + I_2 + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 2I^- + 2H^+$$



$$AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O \rightleftharpoons AsO_4^{3-} + 2I^- + 2H^+$$



$$H_2S + I_2 \rightleftharpoons S\downarrow + 2I^- + 2H^+$$



$$Sn^{2+} + I_2 \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2I^-$$

Xác định chất oxi hóa

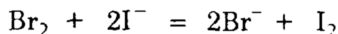
Để xác định chất oxi hóa bằng phương pháp này ta làm như sau. Thêm vào dung dịch chất oxi hóa một lượng dư KI rồi tạo điều kiện thích hợp để cho phản ứng giữa I^- và chất oxi hóa xảy ra hoàn toàn. Khi đó I^- bị oxi hóa thành I_2, mà I_2 là chất ít tan trong nước nên ta phải dùng dư nhiều KI để I_2 tách ra sẽ kết hợp với I^- tạo thành I_3^- tan :



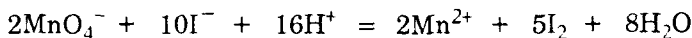
$$I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-.$$

Sau đó chuẩn lượng I_2 thoát ra (ở dạng I_3^-) bằng dung dịch chuẩn $Na_2S_2O_3$.

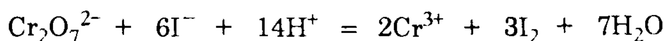
Bằng cách này ta có thể xác định được các chất oxi hóa : Br_2, MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$, ClO_3^-, H_2O_2, Fe^{3+} v.v.



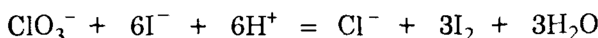
$$Br_2 + 2I^- = 2Br^- + I_2$$



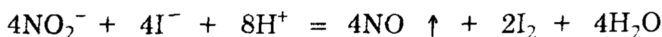
$$2MnO_4^- + 10I^- + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 5I_2 + 8H_2O$$



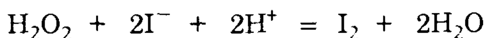
$$Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O$$



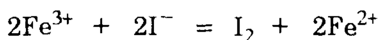
$$ClO_3^- + 6I^- + 6H^+ = Cl^- + 3I_2 + 3H_2O$$



$$4NO_2^- + 4I^- + 8H^+ = 4NO\uparrow + 2I_2 + 4H_2O$$

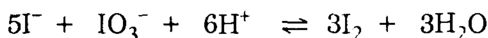


$$H_2O_2 + 2I^- + 2H^+ = I_2 + 2H_2O$$



$$2Fe^{3+} + 2I^- = I_2 + 2Fe^{2+}$$

* Ngoài việc xác định các chất khử và chất oxi hóa, phương pháp iot-thiosunfat còn được dùng để xác định axit. Iodua phản ứng với iodat khi có axit theo phương trình sau :

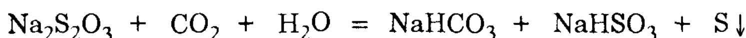


$$5I^- + IO_3^- + 6H^+ \rightleftharpoons 3I_2 + 3H_2O$$

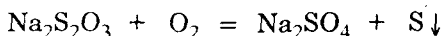
Từ phương trình trên ta thấy lượng ion H^+ tham gia phản ứng tương đương với lượng I_2 thoát ra. Do đó sau khi phản ứng trên xảy ra hoàn toàn, ta chuẩn độ lượng I_2 thoát ra bằng dung dịch chuẩn $Na_2S_2O_3$. Dựa vào lượng $Na_2S_2O_3$ đã tiêu tốn ta sẽ tính được lượng ion H^+ trong dung dịch. Như vậy dùng phương pháp iốt-thiosunfat ta có thể xác định được axit. Phương pháp này có tên gọi là phương pháp iốt - thiosunfat xác định axit.

Chú ý :

* Natri thiosunfat có thể kết tinh tinh khiết, ứng đúng với công thức $Na_2S_2O_3.5H_2O$ nhưng nó vẫn không phải là chất gốc bởi lẽ dung dịch $Na_2S_2O_3$ không bền, nồng độ của nó bị thay đổi theo thời gian do tác dụng của CO_2 và O_2 của không khí.



$$Na_2S_2O_3 + CO_2 + H_2O = NaHCO_3 + NaHSO_3 + S\downarrow$$

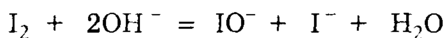


$$Na_2S_2O_3 + O_2 = Na_2SO_4 + S\downarrow$$

Ngoài ra dung dịch $Na_2S_2O_3$ còn dễ bị các vi sinh vật có trong không khí phân hủy. Để ngăn cản sự phân hủy này, người ta thêm vào 1 lít dung dịch $Na_2S_2O_3$ 10 mg HgI_2 để làm chất sát trùng.

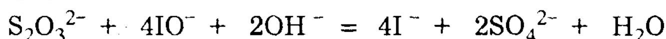
* Khi sử dụng phương pháp iot - thiosunfat cần chú ý mấy điểm sau :

- Việc chuẩn độ phải tiến hành trong môi trường kiềm yếu có pH < 9. Không được thực hiện phản ứng trong môi trường kiềm mạnh bởi vì nó có phản ứng.



$$I_2 + 2OH^- = IO^- + I^- + H_2O$$

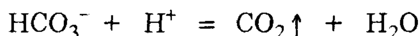
Ion IO^- tạo thành có tính oxi hóa mạnh, nó oxi hóa một phần $S_2O_3^-$ thành SO_4^{2-}



$$S_2O_3^{2-} + 4IO^- + 2OH^- = 4I^- + 2SO_4^{2-} + H_2O$$

Nồng độ OH^- trong dung dịch càng lớn thì lượng $S_2O_3^{2-}$ bị chuyển thành SO_4^{2-} càng nhiều. Do có phản ứng phụ này mà không thể tính chính xác kết quả phân tích được ; nói khác đi phản ứng chuẩn độ không xảy ra theo một hệ số tỷ lượng xác định nên không dùng được.

Nếu phản ứng sinh ra H^+ sẽ làm pH của dung dịch giảm không đảm bảo môi trường kiềm yếu, thì ta phải dùng $NaHCO_3$ làm chất đệm để lấy bớt H^+ trong dung dịch đi

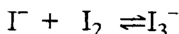


$$HCO_3^- + H^+ = CO_2\uparrow + H_2O$$

Khi đó pH của dung dịch được giữ gần như không đổi, bằng 8 không cản trở việc chuẩn độ.

- Vì iot là chất dễ bị thăng hoa và khả năng hấp phụ của hồ tinh bột đối với I_2 giảm, khi nhiệt độ tăng. Vì vậy phép chuẩn độ iot thiosunfat không được tiến hành khi đun nóng.

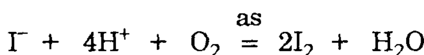
- Vì iot ít tan trong nước, nhưng tan nhiều trong dung dịch có dư I^- do có phản ứng



$$I^- + I_2 \rightleftharpoons I_3^-$$

Nên khi xác định chất oxi hóa bằng phép đo iot phải dùng dư KI. Phản ứng tạo thành ion I_3^- là phản ứng thuận nghịch và ion I_3^- rất kém bền nên khi chuẩn độ I_2 bằng $Na_2S_2O_3$ cân bằng bị phá vỡ và chuyển dịch hoàn toàn về phía trái, toàn bộ lượng I_2 thoát ra được chuẩn độ định lượng bằng $Na_2S_2O_3$.

– Phản ứng giữa I^- với các chất oxi hóa và phản ứng giữa I_2 với chất khử thường xảy ra chậm, do đó sau khi thêm I^- hay I_2 vào ta phải chờ một thời gian (khoảng 5 phút) để cho phản ứng xảy ra hoàn toàn rồi mới tiến hành chuẩn độ. Khi để yên dung dịch phải đậy kín và đặt ở chỗ tối vì ánh sáng làm tăng phản ứng oxi hóa I^- thành I_2 bởi oxi của không khí



$$I^- + 4H^+ + O_2 \overset{as}{=} 2I_2 + H_2O$$

4.3.4. Phương pháp bromat – bromua

Phương pháp này dựa trên phản ứng oxi hóa khử, dùng chất oxi hóa là ion BrO_3^-

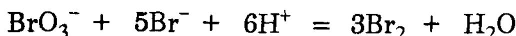


$$BrO_3^- + 6e + 6H^+ = Br^- + 3H_2O$$

$$E^o_{BrO_3^-/Br^-} = 1{,}44V \; ; \; đlg_{BrO_3^-} = \frac{M}{6}$$

Phản ứng có sự tham gia của H^+ nên phải tiến hành chuẩn độ trong môi trường axit. Mặc dù BrO_3^- là chất oxi hóa mạnh nhưng tốc độ phản ứng oxi hóa bằng BrO_3^- xảy ra chậm. Để tăng tốc độ của phản ứng cần tiến hành phản ứng trong dung dịch nóng và môi trường axit mạnh.

Sau điểm tương đương khi dư 1 giọt BrO_3^- thì xảy ra phản ứng :



$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ = 3Br_2 + H_2O$$

Br_2 tự do sinh ra không đủ để nhận ra màu. Do vậy để

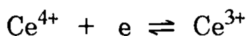
nhận ra điểm cuối của quá trình chuẩn độ người ta thường dùng các chất màu hữu cơ như metyl da cam, metyl đỏ ... để làm chỉ thị. Sau điểm tương đương BrO_3^- dư sẽ phản ứng với Br^- có sẵn trong dung dịch sinh ra Br_2 nó sẽ oxi hóa chất màu hữu cơ nên dung dịch sẽ mất màu.

Các chất màu hữu cơ dùng làm chỉ thị cho phép đo này không phải là chất chỉ thị oxi hóa khử, quá trình Br_2 oxi hóa chúng là quá trình bất thuận nghịch. Do đó khi chuẩn độ cần lưu ý không được để thuốc thử dư từng vùng, trong quá trình chuẩn độ, muốn vậy phải chuẩn độ từ từ và phải lắc đều. Do tính chất bất thuận nghịch của phản ứng oxi hóa chất chỉ thị bởi Br_2, khi chuẩn độ màu có thể mất trước điểm tương đương vì thế trước khi kết thúc chuẩn độ cần thêm vài giọt chất chỉ thị nữa.

Phương pháp bromat - bromua được dùng để chuẩn độ trực tiếp một số chất khử, ví dụ As(III), Sb(III), v.v...

Ngoài ra phương pháp này còn cho phép xác định được một số chất hữu cơ có khả năng bị brom hóa, khi đó ta tiến hành chuẩn độ chất hữu cơ bằng dung dịch chuẩn $KBrO_3$ khi có mặt một lượng dư KBr trong môi trường axit.

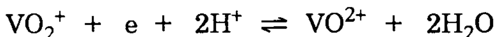
Ngoài các phương pháp trên, người ta dùng một số phương pháp khác như phương pháp xêri dựa trên phản ứng oxi hóa của ion Ce^{4+}



$$Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$$

$$E^o_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = 1,45V$$

và phương pháp vanadat dựa trên phản ứng oxi hóa của ion VO_2^+



$$VO_2^+ + e + 2H^+ \rightleftharpoons VO^{2+} + 2H_2O$$

$$E^o = 1,0 \text{ V}$$

v.v... các phép đo này ít dùng trong thực tế vì các thuốc thử Ce^{4+} và VO_2^+ tương đối đắt.

4.4. Một số bài thực hành về chuẩn độ oxi hoá - khử

4.4.1. Xác định nồng độ dung dịch $KMnO_4$ bằng chất gốc axit oxalic

a) Pha chế dung dịch chuẩn axit oxalic

Tính lượng cân axit oxalic $H_2C_2O_4.2H_2O$ sao cho khi pha trong bình định mức 250ml rồi chuẩn độ 25ml dung dịch thu được thì hết khoảng 20ml dung dịch $KMnO_4$ 0,02M. Sau đó cân chính xác lượng cân đã tính trên cân phân tích và pha chế trong bình định mức 250ml.

b) Chuẩn độ dung dịch $KMnO_4$ bằng dung dịch axit oxalic vừa pha

– Dùng pipet lấy 25ml dung dịch axit oxalic vừa pha cho vào bình nón có dung tích 250ml, thêm 10ml H_2SO_4 1:8. Từ buret đựng dung dịch $KMnO_4$, nhỏ từng giọt dung dịch $KMnO_4$ xuống, chỉ cho tiếp giọt sau khi giọt trước đã mất mầu. Theo dõi khoảng cách thời gian làm mất mầu giữa các giọt dung dịch $KMnO_4$ thêm vào. Cho nhận xét, giải thích và kết luận.

– Lặp lại thí nghiệm trên nhưng đun nóng dung dịch axit ~80°C rồi chuẩn độ bằng dung dịch $KMnO_4$. Thêm từng giọt và lắc kĩ, chỉ cho tiếp giọt sau khi giọt trước đã mất mầu cho tới khi dung dịch xuất hiện mầu hồng nhạt không mất trong 30 giây. Ghi thể tích dung dịch $KMnO_4$ đã dùng và tính nồng độ mol/l của dung dịch $KMnO_4$.

– Dùng pipet lấy 25ml dung dịch axit oxalic cho vào bình nón có dung tích 250ml, thêm 10ml dung dịch H_2SO_4 1:8. Từ buret thêm dung dịch $KMnO_4$ với tốc độ 25 - 30ml/phút đến thể tích gần bằng thể tích dung dịch $KMnO_4$ đã dùng ở thí nghiệm

trên (còn cách độ 2ml), lắc đều dung dịch tới khi mất mầu hoàn toàn.

Đun nóng dung dịch lên ~60°C. Tiếp tục chuẩn độ chậm (thêm từng giọt) đến khi xuất hiện mầu hồng nhạt không mất trong 30 giây.

Ghi thể tích dung dịch $KMnO_4$ đã dùng. Tính nồng độ mol/l của dung dịch $KMnO_4$. So sánh kết quả thu được trong 2 cách chuẩn độ.

4.4.2. Xác định sắt bằng $KMnO_4$

Lấy chính xác 25,00ml dung dịch phân tích (có chứa khoảng 0,15 - 0,25g Fe), thêm 5ml HCl đặc. Đun nóng dung dịch lên ~90°C. Thêm từng giọt dung dịch $SnCl_2$ đến mất mầu vàng và sau đó lại thêm tiếp 2 giọt nữa. Khi đó Sn^{2+} sẽ khử hoàn toàn Fe^{3+} thành Fe^{2+}



$$Sn^{2+} + 2Fe^{3+} \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

Làm lạnh dung dịch tới nhiệt độ phòng. Thêm nhanh 10ml dung dịch $HgCl_2$ và khuấy cẩn thận. Để yên dung dịch một lúc (khoảng 2 - 5 phút). Khi đó lượng dư Sn^{2+} được oxi hoà bằng $HgCl_2$ tạo thành calomen Hg_2Cl_2 giải lụa trắng



$$SnCl_2 + 2HgCl_2 \rightarrow SnCl_4 + Hg_2Cl_2\downarrow$$

Nếu không có kết tủa xuất hiện thì chứng tỏ đã cho thiếu $SnCl_2$. Nếu tạo thành kết tủa trắng bông hoặc mầu xám đen thì chứng tỏ đã cho quá nhiều $SnCl_2$. Trong cả hai trường hợp đều phải làm lại thí nghiệm từ đầu.

Thêm 50ml nước và 25 - 50ml dung dịch bảo vệ (hoà tan 70g $MnSO_4.4H_2O$ trong 500ml nước, thêm 125ml H_2SO_4 đặc và

125ml H_3PO_4 85% rồi pha loãng bằng nước cất thành 1 lít). Chuẩn độ hỗn hợp bằng dung dịch $KMnO_4$ đã biết chính xác nồng độ với tốc độ khoảng 1ml trong 3 giây, gần cuối với tốc độ chậm hơn, khoảng 1ml trong 15 - 30 giây. Ngừng chuẩn độ khi mầu hồng nhạt xuất hiện không mất trong 30 giây.

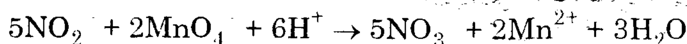
Căn cứ vào thể tích dung dịch $KMnO_4$ đã dùng, tính hàm lượng sắt có trong dung dịch phân tích.

4.4.3. Định lượng H_2O_2

Cân khoảng 3 gam dung dịch hiđro peoxit (H_2O_2 3%). Chuyển mẫu vào bình định mức 250ml và thêm nước cất tới vạch. Dùng pipet lấy chính xác 25,00ml dung dịch cho vào bình nón sạch có dung tích 250ml. Thêm 10ml dung dịch H_2SO_4 1:5 rồi chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn $KMnO_4$ đến khi xuất hiện mầu hồng nhạt tồn tại trong 30 giây. Tính hàm lượng % của H_2O_2 trong mẫu.

4.4.4. Định lượng nitrit

Nitrit không phản ứng với $KMnO_4$ trong dung dịch trung tính hay kiềm. Trong dung dịch axit, khi đun nóng nó bị $KMnO_4$ oxi hoá hoàn toàn thành nitrat



$$5NO_2^- + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 5NO_3^- + 2Mn^{2+} + 3H_2O$$

Nhưng trong môi trường axit, ion nitrit tạo thành axit nitrơ không bền, dễ bay hơi, ngoài ra oxi không khí cũng oxi hoá nitrit thành nitrat, mặt khác phản ứng giữa NO_2^- với MnO_4^- xảy ra chậm. Vì vậy để định lượng nitrit bằng $KMnO_4$, tốt nhất là dùng phương pháp chuẩn độ ngược.

Cách tiến hành phân tích:

Dùng pipet lấy 25,00ml dung dịch nitrit cần chuẩn độ cho vào bình nón sạch có dung tích 400ml. Thêm vào đó 30ml dung dịch chuẩn $KMnO_4$, 25ml dung dịch H_2SO_4 1:5, đun nóng lên ~40^0C. Sau khi $KMnO_4$ đã phản ứng hết với NO_2^-, ta tiến hành chuẩn độ lượng $KMnO_4$ dư bằng phương pháp iôt. Thêm vào dung dịch 5ml dung dịch Na_2CO_3 0,1M. Lắc đều vài phút đến hết bọt khí trong dung dịch. Thêm tiếp 20ml dung dịch KI 5%. Đậy kín bình và để yên trong tối 10 phút.

Chuẩn độ lượng I_2 thoát ra bằng dung dịch chuẩn $Na_2S_2O_3$ với chất chỉ thị là hồ tinh bột. Ghi thể tích dung dịch $Na_2S_2O_3$, tính lượng NO_2^- có trong mẫu phân tích.

4.4.5. Định lượng sắt bằng phương pháp chuẩn độ dicromat

– $K_2Cr_2O_7$ là chất gốc nên ta tính lượng cân chính xác $K_2Cr_2O_7$ để pha 250ml dung dịch $K_2Cr_2O_7$ 0,02M.

– Thí nghiệm 1: Dùng pipet lấy 25ml dung dịch $FeSO_4$ (nồng độ cỡ 0,08M), thêm 200ml nước cất, 10ml H_2SO_4 0,5M, 6 giọt chỉ thị điphenylamin (hoặc natri điphenylamin sunfonat) 0,2% trong nước. Chuẩn độ chậm bằng dung dịch chuẩn $K_2Cr_2O_7$ tới khi xuất hiện mầu nâu hoặc tím lục. Quan sát sự đổi mầu. Ghi thể tích dung dịch $K_2Cr_2O_7$ đã dùng.

– Thí nghiệm 2: Lặp lại thí nghiệm trên nhưng có thêm 5ml dung dịch H_3PO_4 85%. Quan sát sự đổi mầu. So sánh với kết quả thu được ở thí nghiệm 1.

– Thí nghiệm xác định hỗn hợp Fe^{3+} và Fe^{2+}

+ Tiến hành thí nghiệm tương tự như thí nghiệm 2 để xác định nồng độ của Fe^{2+} và có thể suy ra lượng Fe (II) trong dung dịch (g/l).

+ Xác định tổng nồng độ Fe^{3+} và Fe^{2+}: Dùng pipet lấy 25ml dung dịch phân tích. Khử hết Fe^{3+} thành Fe^{2+} (có thể dùng kim loại hoặc hỗn thống kim loại Zn, Cd, Al hay dùng $SnCl_2$). Sau đó chuẩn độ tổng lượng sắt như trong thí nghiệm 2. Tính tổng lượng sắt và suy ra lượng Fe (III).

4.4.6. Xác định nồng độ dung dịch thiosunfat

Để xác định độ chuẩn của dung dịch thiosunfat có thể dùng nhiều chất gốc khác nhau như $K_2Cr_2O_7$, KIO_3, $KBrO_3$, $K_3[FeCN)_6]$, Cu, iôt. Ta xét một vài trường hợp thường dùng:

a) Chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn $K_2Cr_2O_7$

Cân chính xác cỡ 0,5g $K_2Cr_2O_7$, hoà tan và định mức thành 250ml dung dịch. Dùng pipet lấy chính xác 25,00ml dung dịch cho vào bình nón sạch có dung tích 250ml. Thêm 10ml dung dịch HCl 2M và 5ml Na_2CO_3 0,1M. Lắc đều trong vài phút đến hết bọt khí trong dung dịch. Thêm tiếp 20ml dung dịch KI 5%. Đậy kín bình và để yên trong chỗ tối 10 phút.

Chuẩn độ I_2 thoát ra bằng dung dịch $Na_2S_2O_3$ đến khi dung dịch có mầu vàng rơm. Thêm 2ml hồ tinh bột rồi chuẩn độ đến khi chuyển từ mầu xanh lục sang xanh lá cây (mầu của ion Cr^{3+}). Lặp lại thí nghiệm 3 lần rồi lấy trung bình các thể tích dung dịch chuẩn thu được và tính nồng độ mol/l của dung dịch $Na_2S_2O_3$.

b) Chuẩn độ bằng dung dịch kali iođat

Cân chính xác 0,8g KIO_3, hoà tan vào nước và chuyển vào bình định mức 250ml. Lấy chính xác 25,00ml dung dịch cho vào bình nón sạch có dung tích 250ml, thêm 10ml dung dịch HCl2M và 5ml dung dịch Na_2CO_3 0,1M. Lắc đều trong vài phút đến hết

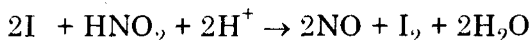
bọt khí trong dung dịch. Thêm tiếp 20ml dung dịch KI 5%, đậy kín bình và để yên trong tối 10 phút. Chuẩn độ I_2 bằng dung dịch $Na_2S_2O_3$ đến khi dung dịch có mầu vàng rơm; thêm 2ml dung dịch hồ tinh bột - dung dịch có mầu xanh lục, tiếp tục chuẩn độ đến mất mầu xanh lục. Ghi thể tích dung dịch $Na_2S_2O_3$ đã dùng. Lặp lại thí nghiệm 3 lần và lấy kết quả trung bình các thể tích dung dịch $Na_2S_2O_3$ đã dùng. Tính nồng độ mol/l của dung dịch $Na_2S_2O_3$.

4.4.7. Định lượng chất khử bằng iôt - Định lượng iôtua

Phương pháp này dựa trên sự oxi hoá iôtua bằng một chất oxi hoá và sau đó chuẩn độ I_2 giải phóng ra bằng $Na_2S_2O_3$. Chất oxi hoá thường dùng là NO_2^- .

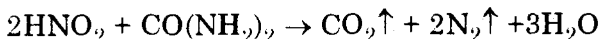
Dùng pipet lấy 25,00ml dung dịch iôtua cần chuẩn độ cho vào bình nón sạch có dung tích 250ml. Thêm 1g urê, 8ml dung dịch $NaNO_2$ 0,5M và 5ml H_2SO_4 2M. Đậy kín bình. Lắc 10 phút. Làm nguội bình bằng cách ngâm bình trong nước đá. Thêm tiếp 2g KI và lắc đều để hoà tan hết I_2 ($I_2 + I^- = I_3^-$). Chuẩn độ hỗn hợp bằng dung dịch $Na_2S_2O_3$ 0,1M. Tính nồng độ của iôtua trong dung dịch phân tích.

Phản ứng xảy ra như sau:



$$2I^- + HNO_2 + 2H^+ \rightarrow 2NO + I_2 + 2H_2O$$

Sau khi phản ứng xong loại nitrit dư bằng urê



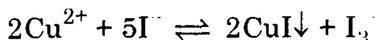
$$2HNO_2 + CO(NH_2)_2 \rightarrow CO_2\uparrow + 2N_2\uparrow + 3H_2O$$

Vì phản ứng giữa urê và nitrit xảy ra chậm hơn so với phản ứng giữa nitrit và iôtua nên có thể cho urê vào dung dịch iôtua đã axit hoá ngay từ đầu rồi sau đó mới cho nitrit. Sau khi lắc một thời gian để cho lượng HNO_2 dư phản ứng hết với urê rồi

mới thêm KI dư để hoà tan I_2 tách ra, sau đó tiến hành chuẩn độ I_2 bằng $Na_2S_2O_3$.

4.4.8. Định lượng chất oxi hoá - Định lượng đồng bằng phương pháp iôt - thiosunfat

Dùng pipet lấy chính xác 25,00ml dung dịch $CuSO_4$ cần phân tích cho vào bình nón 250ml. Thêm 5ml axit axetic 4M, thêm 25ml dung dịch KI 6%



$$2Cu^{2+} + 5I^- \rightleftharpoons 2CuI\downarrow + I_3^-$$

Chuẩn độ lượng I_2 giải phóng ra bằng dung dịch chuẩn $Na_2S_2O_3$ đến khi dung dịch có mầu vàng rơm. Thêm 2ml hồ tinh bột và tiếp tục chuẩn độ đến mất mầu xanh. Thêm 5ml dung dịch KSCN 20%, lắc thật kĩ và tiếp tục chuẩn độ đến mất mầu xanh hoàn toàn.

Lặp lại phép chuẩn độ 3 lần, lấy trung bình các kết quả và tính nồng độ mol/l của dung dịch $CuSO_4$.

Chú ý: Vì CuI hấp phụ I_2 làm cho kết tủa CuI có mầu vàng thẫm, do đó khó xác định rõ điểm cuối chuẩn độ. Thêm SCN^- vào sẽ tạo kết tủa CuSCN ít tan hơn CuI, do đó khả năng hấp phụ iôt vào kết tủa CuI giảm đi. Song không được cho SCN^- vào dung dịch khi còn nhiều iôt vì có thể xảy ra sự khử I_2 bởi SCN^-.

4.4.9. Định lượng H_2O_2

Cân chính xác khoảng 3g hiđro peoxit 3% pha loãng trong bình định mức 250ml. Dùng pipet lấy 25,00ml dung dịch vào bình nón 250ml. Thêm 10ml H_2SO_4 2M, 2ml KI 6%, 3 giọt dung dịch amoni molipđat trung tính 3% rồi chuẩn độ hỗn hợp thu

được bằng dung dịch chuẩn $Na_2S_2O_3$ đến khi dung dịch có mầu vàng rơm, thêm 2ml hồ tinh bột làm chỉ thị và chuẩn độ tiếp cho đến mất mầu xanh. Lặp lại phép chuẩn độ 3 lần. Lấy trung bình các kết quả. Tính hàm lượng % H_2O_2 có trong mẫu.

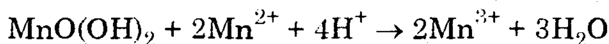
4.4.10. Định lượng oxi hoà tan trong nước (phương pháp Winkler)

a) Nguyên tắc: Cho Mn^{2+} dư phản ứng với O_2 tan trong nước trong môi trường kiềm yếu, tạo ra kết tủa

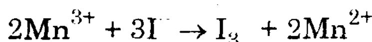


$$2Mn^{2+} + O_2 + 4OH^- \rightarrow 2MnO(OH)_2\downarrow$$

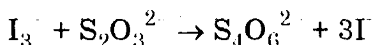
Hoà tan kết tủa trong axit, $MnO(OH)_2$ oxi hoá Mn^{2+} tạo thành Mn^{3+}, Mn^{3+} sinh ra oxi hoá I^- tạo ra I_2. Chuẩn lượng I_2 sinh ra bằng dung dịch chuẩn $Na_2S_2O_3$, từ đó tính được lượng oxi hoà tan trong nước.



$$MnO(OH)_2 + 2Mn^{2+} + 4H^+ \rightarrow 2Mn^{3+} + 3H_2O$$



$$2Mn^{3+} + 3I^- \rightarrow I_3^- + 2Mn^{2+}$$



$$I_3^- + S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 3I^-$$

b) Cách tiến hành phân tích

Lấy 100ml nước cần phân tích cho vào bình nón 400ml có nút nhám. Dùng pipet cho vào bình 1ml $MnSO_4$ và 1ml KI trong kiềm. Khi lấy dung dịch phải cho đầu pipet ngập trong nước để tránh phản ứng với oxi không khí. Đậy kín bình bằng nút nhám và lắc kĩ khoảng 1 phút. Để yên cho kết tủa lắng, thêm 2ml H_2SO_4 1:1. Lại đậy kín bình và lắc cẩn thận. Kết tủa tan nhanh và có I_2 giải phóng tương đương với hàm lượng oxi tan trong nước. Chuẩn độ lượng I_2 thoát ra bằng dung dịch chuẩn $Na_2S_2O_3$. Tính lượng oxi tan trong nước (mg/l).

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

4.1. Tính thế tại điểm tương đương trong các trường hợp chuẩn độ sau (ở 25^oC):

a) Chuẩn độ Sn^{2+} bằng MnO_4^-

(pH = 0; $E^o_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0,15V$; $E^o_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1,51V$)

b) Chuẩn độ VO^{2+} bằng Ti^{3+}

(pH = 0; $E^o_{VO_2^+/VO^{2+}} = 1,00V$; $E^o_{TiO^{2+}/Ti^{3+}} = 0,40V$)

4.2. Tính E của dung dịch sau khi đã thêm:

a) 99,90ml MnO_4^- 0,02M vào 100ml Fe^{2+} 0,1M (pH = 0)

b) 100,10ml MnO_4^- 0,02M vào 100ml Fe^{2+} 0,1M (pH = 0)

($E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77V$; $E^o_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1,51V$)

4.3. Tính sai số khi chuẩn độ Ti^{3+} bằng Fe^{3+} (trong H_2SO_4 1M) nếu kết thúc chuẩn độ khi E = 0,54V.

4.4. Chuẩn độ 25,00ml $FeSO_4$ 0,01M bằng $Ce(SO_4)_2$ 0,02M ở pH = 0. Tính thế của dung dịch sau khi đã thêm: a) 12,50ml; b) 12,48ml; c) 12,52ml dung dịch chuẩn.

($E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77V$; $E^o_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = 1,44V$)

4.5. Chuẩn độ 100ml $FeSO_4$ 0,03M bằng dung dịch $K_2Cr_2O_7$ 0,01M ở pH = 1. Tính thế của dung dịch sau khi đã thêm: a) 49,00ml; b) 50,00ml; c) 50,50ml dung dịch chuẩn.

($E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77V$; $E^o_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} = 1,36V$)

4.6. Tính sai số khi chuẩn độ $FeSO_4$ 0,01M bằng dung dịch $Ce(SO_4)_2$ 0.02M nếu kết thúc chuẩn độ khi thế bằng 1,06V.

$(E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77V$; $E^o_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = 1,44V)$

4.7. Tính thế oxi hoá khử của dung dịch khi chuẩn độ thiếu thừa 0,2% so với điểm tương đương.

a) Chuẩn độ Mo^{3+} bằng MnO_4^- trong môi trường H_2SO_4 có pH = 0.

b) Chuẩn độ Ti^{3+} bằng MnO_4^- trong môi trường H_2SO_4 có pH = 0.

$E^o_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1,51V$; $E^o_{MoO_2^{2+}/Mo^{3+}} = 0,16V$;

$E^o_{Ti^{4+}/Ti^{3+}} = 0,092V$

4.8. Tính sai số khi chuẩn độ dung dịch Fe^{2+} 0,1N bằng dung dịch chuẩn $KMnO_4$ có cùng nồng độ trong môi trường có pH không đổi bằng 0 nếu kết thúc chuẩn độ tại thế a) 1,00V; b) 1,45V.

(Các giá trị E^o lấy ở các bài trên)

4.9. Tính sai số khi chuẩn độ dung dịch Fe^{2+} 0,1N bằng dung dịch chuẩn $K_2Cr_2O_7$ có cùng nồng độ trong môi trường có pH = 0 nếu kết thúc chuẩn độ tại thế a) 1,00V; b) 1,30V.

4.10. Tính số gam $H_2C_2O_4.2H_2O$ phải dùng để khi hoà tan vào nước rồi chuẩn độ bằng dung dịch $KMnO_4$ 0,002M thì hết 15,00ml.

4.11. Chuẩn độ 20ml dung dịch axit oxalic bằng dung dịch NaOH 0,0450M thì dùng hết 22,0ml.

Chuẩn độ 25ml dung dịch axit oxalic trên bằng dung dịch $KMnO_4$ trong môi trường H_2SO_4 1M thì hết 25,00ml. Tính nồng độ mol/l của dung dịch $KMnO_4$.

4.12. Hoà tan 0,2940 gam $K_2Cr_2O_7$ thành 200,00ml dung dịch. Lấy 25,00ml dung dịch thu được axit hoá bằng H_2SO_4, thêm KI dư. Chuẩn độ I_2 giải phóng ra hết 10ml $Na_2S_2O_3$. Tính nồng độ mol/l của $Na_2S_2O_3$.

4.13. Hoà tan 0,470 gam một hợp kim đồng trong axit rồi pha loãng thành 200,0ml. Lấy 30,00ml dung dịch này axit hoá bằng H_2SO_4. Thêm KI dư, chuẩn độ I_2 giải phóng ra hết 7,00ml $Na_2S_2O_3$ 0,10M. Tính thành phần % của Cu trong hợp kim.

4.14. Thêm 20ml dung dịch axit oxalic 0,25M vào 1,2340g một mẫu phân tích chứa chì dưới dạng PbO và PbO_2 để khử PbO_2 xuống Pb (II). Đem dung dịch thu được trung hoà bằng dung dịch NH_3 để tất cả chì kết tủa dưới dạng PbC_2O_4. Nước lọc đem chuẩn độ bằng dung dịch $KMnO_4$ 0,040M trong môi trường axit thì hết 10,00ml $KMnO_4$. Kết tủa PbC_2O_4 lọc được đem hoà tan trong axit và chuẩn độ bằng dung dịch $KMnO_4$ trên thì hết 30,00ml. Tính % khối lượng của PbO và PbO_2 có trong mẫu.

$M_{PbO} = 223,2$; $M_{PbO_2} = 239,2$.

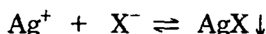
4.15. Tính số ml I_3^- 0,050M đã phản ứng hết với 50,00ml dung dịch $Na_2S_2O_3$ 0,0350M biết rằng có 1% đã bị phân huỷ theo phản ứng: $S_2O_3^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2SO_3 + S$.

Chương V

PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ KẾT TỦA

Phương pháp chuẩn độ kết tủa dựa trên việc dùng các phản ứng tạo thành các hợp chất ít tan. Các phản ứng dùng trong phương pháp chuẩn độ kết tủa phải thỏa mãn các điều kiện dùng trong phân tích thể tích. Do phải thỏa mãn yêu cầu trên, đặc biệt là yêu cầu phản ứng phải chọn lọc, không có hiện tượng hấp phụ và cộng kết và có thể xác định được điểm tương đương nên số phản ứng được dùng trong chuẩn độ rất hạn chế.

Trong thực tế, chỉ có phản ứng kết tủa dựa trên phản ứng giữa ion Ag^+ với các halogenua (X^- : Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-) là có ý nghĩa hơn cả và phép chuẩn độ này được gọi là phép đo bạc.



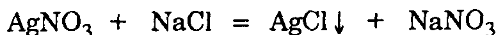
$$Ag^+ + X^- \rightleftharpoons AgX\downarrow$$

Ngoài ra người ta còn dùng phản ứng giữa Hg_2^{2+} với các halogenua, gọi là phép đo thủy ngân (I) và Zn^{2+} với $K_4[Fe(CN)_6]$.

5.1. Đường chuẩn độ trong phương pháp kết tủa

Thí dụ. Chuẩn độ 100 ml dung dịch NaCl 0,1M bằng dung dịch $AgNO_3$ 0,1M, $T_{AgCl} = 10^{-10}$.

Phản ứng chuẩn độ :



$$AgNO_3 + NaCl = AgCl\downarrow + NaNO_3$$

Tính V_{td} :

$$V_{td} \,.\, 0{,}1 = 100 \,.\, 0{,}1$$

$$V_{td} = 100 \text{ ml}$$

Khi chuẩn độ nồng độ Ag^+ và Cl^- trong dung dịch biến đổi. Ta tính sự biến đổi pAg hay pCl theo thể tích dung dịch $AgNO_3$ thêm vào. Ta có :

$$T_{AgCl} = [Ag^+][Cl^-] \approx 10^{-10}$$

$$pT = pAg + pCl = 10$$

- $V < V_{td}$ (trước điểm tương đương).

+ Khi chưa thêm $AgNO_3$, trong dung dịch chỉ có Cl^- nên :

$$[Cl^-] = 10^{-1} \rightarrow pCl = 1$$

+ Thêm 50 ml dung dịch $AgNO_3$, tức là 50% Cl^- đã đi vào kết tủa. Vậy :

$$[Cl^-] = \frac{10^{-1} \times 50}{100} = 0,05 \rightarrow pCl = 1,3$$

$$pAg = 10 - pCl = 10 - 1,3 = 8,7$$

+ Thêm 90 ml dung dịch $AgNO_3$ tức là 90% Cl^- đã đi vào kết tủa, chỉ còn 10%. Vậy :

$$[Cl^-] = \frac{10^{-1} \times 10}{100} = 0,01 \rightarrow pCl = 2$$

$$pAg = 10 - pCl = 10 - 2 = 8$$

+ Thêm 99 ml dung dịch $AgNO_3$, tức là 99% Cl^- đã đi vào kết tủa, chỉ còn 1%. Vậy :

$$[Cl^-] = \frac{10^{-1} \times 1}{100} = 0,001 \rightarrow pCl = 3$$

$$pAg = 10 - pCl = 10 - 3 = 7.$$

+ Thêm 99,9 ml dung dịch $AgNO_3$, tức là còn 0,1ml Cl^- chưa phản ứng :

$$[Cl^-] = \frac{10^{-1} \times 0,1}{100} = 0,0001 \rightarrow pCl = 4.$$

$$pAg = 10 - 4 = 6.$$

– $V = V_{td}$: Tại điểm tương đương Cl^- đã đi hết vào kết tủa. Dung dịch lúc này là dung dịch bão hòa AgCl nên :

$$[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5}.$$

$$pAg = pCl = 5.$$

– $V > V_{td}$: Sau điểm tương đương, trong dung dịch dư $AgNO_3$.

+ Thêm 100,1 ml dung dịch $AgNO_3$, trong dung dịch dư 0,1 ml tức là dư 0,1% so với lượng cần thiết cho phản ứng.

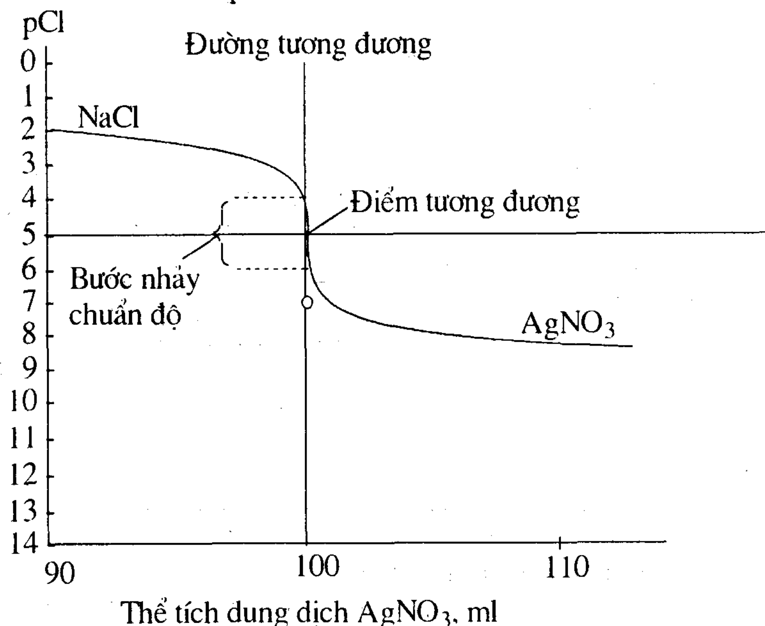
$$[Ag^+] = \frac{10^{-1} \times 0,1}{100} = 0,0001 \rightarrow pAg = 4.$$

$$pCl = 10 - pAg = 10 - 4 = 6.$$

+ Thêm 101 ml dung dịch $AgNO_3$, dư 1% :

$$[Ag^+] = \frac{10^{-1} \times 1}{100} = 0,001 \rightarrow pAg = 3.$$

$$pCl = 10 - 3 = 7.$$



Hình 5.1. Đường cong chuẩn độ dung dịch NaCl 0,1M bằng dung dịch $AgNO_3$ 0,1M

+ Tương tự khi thêm 110 ml dung dịch $AgNO_3$ thì :

$$[Ag^+] = \frac{10^{-1} \times 10}{100} = 0,01 \rightarrow pAg = 2.$$

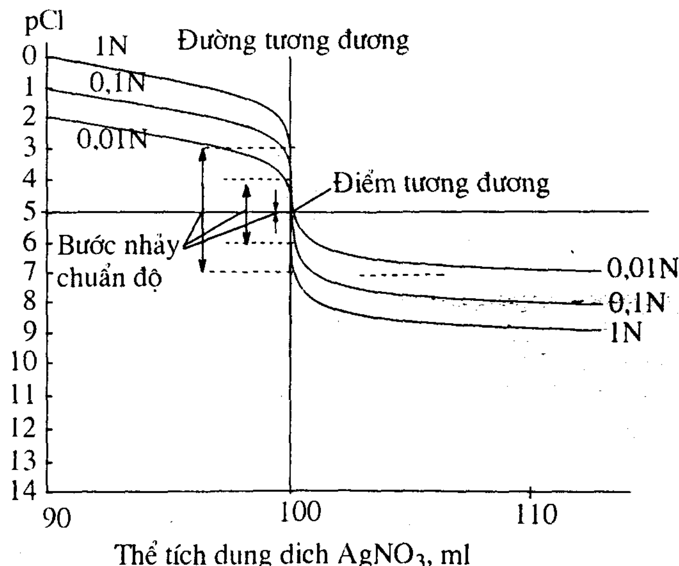
$$pCl = 10 - 2 = 8.$$

Biểu diễn các kết quả tính toán lên đồ thị, ta được hình 5.1 là đường cong chuẩn độ dung dịch NaCl 0,1M bằng dung dịch $AgNO_3$ 0,1M.

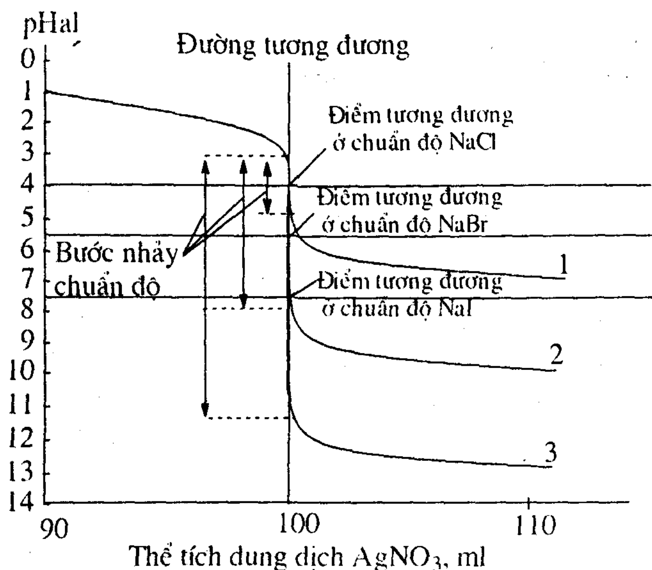
Nhận xét :

– Dạng đường chuẩn độ giống như đường cong chuẩn độ axit bazơ và đường chuẩn độ trong phương pháp oxi hóa khử ở gần điểm tương đương có bước nhảy.

– Nồng độ chất kết tủa càng lớn, tích số tan của kết tủa càng nhỏ bước nhảy trên đường chuẩn độ càng dài và ngược lại. Đường chuẩn độ chỉ có bước nhảy khi $T \leqslant 10^{-10}$ và nồng độ $C_o > 10^{-2}$M. Trên hình 5.2 và 5.3 cho thấy rõ điều này.



Hình 5.2. Ảnh hưởng nồng độ của dung dịch cần chuẩn độ (NaCl) và dung dịch chuẩn ($AgNO_3$) đối với sự thay đổi pCl



Hình 5.3. Ảnh hưởng của T đến bước nhảy chuẩn độ
1. Đường cong chuẩn độ NaCl ; 2. Đường cong chuẩn độ NaBr ; 3. Đường cong chuẩn độ NaI

5.2. Cách xác định điểm cuối

Trong phương pháp chuẩn độ kết tủa có nhiều cách khác nhau để xác định điểm cuối. Ở đây ta chỉ xét cách dùng trong phép đo bạc.

* *Phương pháp Mohr (Mo)*

Nguyên tắc của phương pháp này là thêm vào dung dịch phân tích một ion gọi là ion chỉ thị, ion này có khả năng tạo với ion Ag^+ một kết tủa có màu, xuất hiện ở điểm cuối của sự chuẩn độ. Khi chuẩn độ Cl^- hoặc Br^-, Mo đã đề nghị dùng ion chỉ thị là CrO_4^{2-} (Mo đã sử dụng hiện tượng kết tủa phân đoạn như đã trình bày ở chương IV phần một). Ion CrO_4^{2-} tạo với ion Ag^+ một kết tủa màu đỏ gạch. Điều quan trọng nhất là phải chọn được nồng độ ion CrO_4^{2-} bằng bao nhiêu để kết tủa Ag_2CrO_4 xuất hiện ở điểm tương đương tức là khi :

$$pAg = pCl = 5 \ (T_{AgCl} = 10^{-10})$$

Muốn vậy nồng độ CrO_4^{2-} phải bằng :

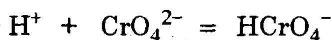
$$T_{Ag_2CrO_4} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = 2.10^{-12}$$

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{2 \; . \; 10^{-12}}{[Ag^+]^2} = \frac{2 \; . \; 10^{-12}}{10^{-10}} = 0{,}02.$$

Với nồng độ này màu của ion CrO_4^{2-} quá đậm làm cho khó quan sát sự xuất hiện màu đỏ của kết tủa Ag_2CrO_4 ở điểm cuối. Khi thực hiện phản ứng chuẩn độ Cl^- bằng Ag^+ người ta thường dùng 10 giọt dung dịch K_2CrO_4 5% trong thể tích 50 ml (tương đương với nồng độ 0,001M). Như vậy Ag_2CrO_4 bắt đầu kết tủa khi $[Ag^+] = \sqrt{2 \; . \; 10^{-12}/10^{-3}} = 1{,}4 \; . \; 10^{-4,5}$ hay pAg = 4,4. Việc chuẩn độ quá điểm tương đương một ít và sai số vào khoảng ≤ 0,1%. Sai số này hoàn toàn thỏa mãn đối với phương pháp phân tích thể tích.

Phương pháp Mo được dùng để định lượng Cl^-, Br^- nhưng không dùng để chuẩn độ I^- và SCN^- được vì có hiện tượng hấp phụ khá rõ, do đó gây ra sai số lớn.

Việc chuẩn độ theo phương pháp Mo cần được tiến hành trong môi trường trung tính hoặc bazơ yếu vì ở pH thấp, ion CrO_4^{2-} sẽ tác dụng với ion H^+.

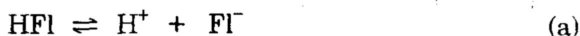


$$H^+ + CrO_4^{2-} = HCrO_4^-$$

do đó làm cho nồng độ ion CrO_4^{2-} giảm xuống và Ag_2CrO_4 sẽ không kết tủa gần điểm tương đương được. Còn khi pH cao thì sẽ có kết tủa Ag_2O màu đen.

* *Phương pháp Fajans (Pha – Gian)*

Nguyên tắc của phương pháp này dựa trên tính chất của một loại chất khi bị kết tủa hấp phụ thì nó bị biến dạng và màu của nó cũng biến đổi. Chất đó được gọi là *chất chỉ thị hấp phụ*. Thí dụ, fluoretxein (HFl), trong dung dịch có cân bằng :



$$HFl \rightleftharpoons H^+ + Fl^- \qquad \text{(a)}$$

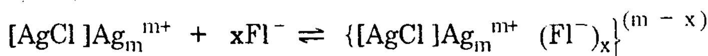
Kết tủa tích điện dương sẽ hấp phụ Fl^- lên bề mặt, do đó cân bằng trên chuyển dịch sang phải, làm cho kết tủa có màu hồng của Fl^- ; còn rodamin B (RdX), trong dung dịch có cân bằng



$$RdX \rightleftharpoons Rd^+ + X^- \qquad \text{(b)}$$

Dạng cation Rd^+ bị các kết tủa mang điện tích âm hấp phụ và kết tủa có màu đỏ của ion Rd^+.

Trong quá trình chuẩn độ Cl^- bằng Ag^+, trước điểm tương đương, các hạt kết tủa AgCl sẽ hấp phụ các anion Cl^- còn trong dung dịch, nên các hạt kết tủa mang điện tích âm $[AgCl]Cl_n^{n-}$, nếu dùng fluoretxein làm chỉ thị thì nó không hấp phụ được Fl^-. Nhưng sau điểm tương đương, dư một giọt Ag^+, các hạt kết tủa lại hấp phụ cation Ag^+ dư và các hạt kết tủa lúc này mang điện tích dương $[AgCl]Ag_m^{m+}$, nên nó hấp phụ anion Fl^-



$$[AgCl]Ag_m^{m+} + xFl^- \rightleftharpoons \left\{[AgCl]Ag_m^{m+}(Fl^-)_x\right\}^{(m-x)}$$

làm cho cân bằng (a) dịch chuyển sang phải và kết tủa có màu hồng của Fl^-.

Fluoretxein là một axit yếu ($K_a \approx 10^{-8}$) nên để cho HFl phân li đủ Fl^- cho kết tủa hấp phụ được thì phải tiến hành chuẩn độ ở pH trung tính hoặc kiềm yếu, pH của dung dịch phải nằm trong khoảng $\geq 6,5$ và ≤ 9, nếu ở pH cao sẽ có Ag_2O kết tủa màu đen.

Muốn chuẩn độ ở pH thấp hơn ($pH < 4$) thì dùng diclofluoretxein là axit mạnh hơn fluoretxein, nếu dùng tetrabrom-ofluoretxein (còn gọi là eosin) là axit mạnh hơn fluoretxein nhiều thì có thể chuẩn độ Br^-, I^-, SCN^- trong môi trường có $pH = 2$. Nhưng trong điều kiện này lại không dùng chỉ thị hấp phụ eosin khi chuẩn độ Cl^- bằng Ag^+ được vì anion của eosin bị kết tủa AgCl hấp phụ mạnh nên nó có thể đẩy được Cl^- bị hấp phụ yếu hơn ra khỏi bề mặt kết tủa ngay cả khi còn nhiều Cl^- trong dung dịch.

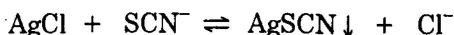
Để tăng khả năng hấp phụ của kết tủa bạc halogenua, khi chuẩn độ ta phải tạo điều kiện để giữ kết tủa ở trạng thái keo, muốn vậy ta cần thêm các chất tạo keo như dectrin hay hồ tinh bột vào dung dịch trước khi tiến hành chuẩn độ.

Việc chuẩn độ kết tủa dùng chỉ thị hấp phụ chỉ thực hiện trong một khoảng giới hạn nồng độ halogenua mới cho kết quả tốt (0,005 - 0,025M) ; nếu halogenua loãng quá lượng kết tủa ít, sự hấp phụ của kết tủa sẽ yếu khó nhận ra sự chuyển màu của chất chỉ thị ; trái lại nếu nồng độ halogenua quá đặc, kết tủa dễ vón cục cũng làm giảm khả năng hấp phụ của kết tủa gây khó khăn cho việc quan sát màu, nhất là khi dùng eosin làm chỉ thị.

* *Phương pháp Wolhard (Vonha)*

Nguyên tắc của phương pháp này là thêm dư chính xác một lượng dung dịch chuẩn $AgNO_3$ vào dung dịch halogenua cần chuẩn để Ag^+ kết tủa hết với các anion halogenua, rồi chuẩn độ lượng Ag^+ dư bằng dung dịch chuẩn SCN^- dùng ion Fe^{3+} (phèn sắt (III)) làm chỉ thị. Khi Ag^+ đã được chuẩn độ hết, một giọt SCN^- dư sẽ phản ứng với ion Fe^{3+} tạo thành phức $FeSCN^{2+}$ có màu đỏ nên làm cho dung dịch có màu hồng. Phương pháp này phải tiến hành trong môi trường axit để tránh ion Fe^{3+} bị thủy phân.

Phương pháp này có thể dùng để chuẩn độ I^-, Br^-, SCN^- còn muốn chuẩn độ Cl^- bằng phương pháp này thì sau khi kết tủa hết Cl^- bằng $AgNO_3$ phải lọc bỏ kết tủa rồi mới chuẩn độ lượng Ag^+ dư trong nước lọc bằng SCN^- (cũng có thể thêm nitrobenzen vào dung dịch để ngăn cản AgCl tiếp xúc với SCN^-). Phải làm như vậy vì $T_{AgCl} = 10^{-10} > T_{AgSCN} = 10^{-12}$ nên SCN^- có thể kết hợp với AgCl đẩy ra Cl^-.



$$AgCl + SCN^- \rightleftharpoons AgSCN\downarrow + Cl^-$$

Do đó kết quả phân tích sẽ sai. Bằng tính toán ta có thể thấy rõ điều này.

Giả sử khi [SCN] = 10^{-5}M mới xuất hiện phức màu đỏ $FeSCN^{2+}$ thì khi đó Cl^- bị SCN^- đẩy ra bằng :

$$\left.\begin{array}{l} T_{AgCl} = [Ag^+][Cl^-] \\ T_{AgSCN} = [Ag^+][SCN^-] \end{array}\right\} \rightarrow \frac{T_{AgCl}}{T_{AgSCN}} = \frac{[Cl^-]}{[SCN^-]} = \frac{10^{-10}}{10^{-12}} = 10^2$$

$$\rightarrow [Cl^-] = [SCN^-] \ . \ 10^2$$

$$[Cl^-] = 10^{-5}.10^2 = 10^{-3}.$$

Số mol Cl^- bị đẩy ra bằng số mol SCN^- tiêu tốn, nên lượng SCN^- dùng quá mất 10^{-3} mol. Nếu ta dùng dung dịch chuẩn SCN^- có nồng độ 10^{-1}M và thể tích dung dịch lúc cuối chuẩn độ là 100 ml thì số ml SCN^- dùng quá là : $10^{-3}.100/10^{-1}$ = 1 ml. Rõ ràng là sai số quá lớn.

* *Chuẩn độ Zn^{2+} bằng $K_4[Fe(CN)_6]$*

Trong phương pháp chuẩn độ kết tủa, ngoài việc chuẩn độ các halogenua bằng $AgNO_3$, người ta còn chuẩn độ Zn^{2+} bằng dung dịch $K_4Fe(CN_6)]$. Trong môi trường trung tính hay axit yếu, ion Zn^{2+} tác dụng với $K_4[Fe(CN)_6]$ cho một kết tủa khó tan.



$$3ZnSO_4 + 2K_4[Fe(CN)_6] = K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow + 3K_2SO_4$$

Để xác định điểm cuối của phép chuẩn độ này, trước kia người ta dùng uranyl nitrat làm chất chỉ thị ngoài. Khi phản ứng kết thúc, 1 giọt $K_4[Fe(CN)_6]$ dư sẽ tác dụng với uranyl tạo thành kết tủa màu đỏ gạch.

Ngày nay để xác định điểm cuối của phép chuẩn độ này, người ta dùng chất chỉ thị oxi hóa khử là diphenylamin và trong dung dịch chuẩn $K_4[Fe(CN)_6]$ có pha lẫn một ít $K_3[Fe(CN_6]$. Khi Zn^{2+} đã kết tủa hết với $K_4[Fe(CN)_6]$ thì 1 giọt dung dịch chuẩn dư sẽ tạo nên một cặp oxi hóa khử liên hợp $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ trong dung dịch nên dung dịch xuất hiện một thế oxi hóa và sẽ oxi hóa diphenylamin làm cho nó đổi màu, phải ngừng chuẩn độ ngay.

5.3. Bài thực hành về chuẩn độ kết tủa

5.3.1. Xác định nồng độ ion Cl^- theo phương pháp đo bạc

1. Phương pháp Mohr

Cân chính xác 0,10g muối natri clorua, hoà tan thành 250ml trong bình định mức. Dùng pipet hút 25,0ml dung dịch cho vào bình nón sạch có dung tích 250ml, thêm 1ml dung dịch chỉ thị K_2CrO_4 5% rồi chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn $AgNO_3$ 0,01M đến khi chuyển từ mầu vàng của dung dịch sang màu đỏ gạch của huyền phù.

Ghi số ml $AgNO_3$ đã dùng. Lặp lại thí nghiệm 3 lần, lấy trung bình các kết quả thu được. Tính hàm lượng % của clo trong muối.

2. Phương pháp Volhard

a) Xác định nồng độ dung dịch NH_4SCN bằng dung dịch chuẩn $AgNO_3$

Dùng pipet lấy 10,00ml dung dịch $AgNO_3$ 0,01M vào bình nón sạch dung tích 200ml, thêm 5ml dung dịch HNO_3 6M, 1ml dung dịch phèn sắt (III), thêm nước cất đến thể tích ~50ml rồi chuẩn độ bằng dung dịch NH_4SCN đến khi xuất hiện mầu hồng nhạt. Ghi thể tích dung dịch NH_4SCN đã dùng và tính nồng độ dung dịch NH_4SCN. Lặp lại thí nghiệm 3 lần, lấy trung bình các kết quả thu được.

b) Dùng pipet lấy 20ml dung dịch muối clorua vào bình chuẩn độ, thêm 5ml dung dịch HNO_3 6M, thêm tiếp 25ml dung dịch $AgNO_3$ 0,010M. Thêm 3ml nitro benzen và 1ml phèn sắt (III), lắc kĩ cho tới khi đông tụ kết tủa. Chuẩn độ bằng dung dịch NH_4SCN đến khi xuất hiện mầu hồng nhạt không bị mất

khi lắc trong 5 phút. Ghi thể tích dung dịch NH_4SCN đã dùng. Tính hàm lượng % của clo trong muối.

c) Lặp lại thí nghiệm đã làm nhưng không cho 3ml nitro benzen và thay 1ml phèn sắt (III) bằng 5ml $Fe(NO_3)_3$ 2M. So sánh kết quả thu được với kết quả trong thí nghiệm (b).

d) Lấy 20ml dung dịch muối NaCl cần chuẩn độ cho vào bình chuẩn độ, thêm 15ml dung dịch HNO_3 6M, 10ml dung dịch $Fe(NO_3)_3$ 2M và 1ml dung dịch chuẩn NH_4SCN. Chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn $AgNO_3$ 0,01M. Khi chuẩn độ khuấy mạnh tới khi mất mầu đỏ của phức thioxianat sắt (III). Ghi số ml dung dịch $AgNO_3$ đã dùng rồi trừ đi v ml dùng để chuẩn độ 1ml dung dịch NH_4SCN chuẩn. Tính hàm lượng % clo có trong mẫu. So sánh kết quả thu được với kết quả của hai thí nghiệm (b) và (c).

3. Phương pháp Fajans

Dùng pipet hút 25,00ml dung dịch phân tích NaCl cho vào bình nón sạch có dung tích 250ml. Thêm 5 - 10 giọt chỉ thị fluoretxein 0,1% trong rượu 70% rồi chuẩn độ bằng dung dịch $AgNO_3$ 0,01M, lắc đều, khi gần kết thúc chuẩn độ (còn khoảng 1ml thì tới điểm tương đương) thì thêm từng giọt dung dịch $AgNO_3$, lắc mạnh cho tới khi kết tủa chuyển từ mầu trắng sang mầu hồng.

Ghi thể tích dung dịch $AgNO_3$ đã dùng. Tính hàm lượng % của clo có trong mẫu. So sánh kết quả thu được với các kết quả ở các thí nghiệm trên.

5.3.2. Định lượng brômua

Để định lượng brômua có thể dùng cả 3 phương pháp Mohr, Volhard và Fajans.

1. Phương pháp Volhard

Phương pháp này cho kết quả tốt vì AgBr không phản ứng với SCN^-.

Hút 25,00ml dung dịch muối NaBr vào bình chuẩn độ sạch, thêm 2ml dung dịch phèn sắt (III), 20ml dung dịch HNO_3 4M, 0,20ml dung dịch NH_4SCN 0,10M. Chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn $AgNO_3$ 0,01M cho tới khi mất mầu đỏ gạch. Làm thí nghiệm đối chứng trong cùng điều kiện (thay NaBr bằng nước cất). Ghi thể tích dung dịch $AgNO_3$ đã dùng trừ đi thể tích dung dịch chuẩn $AgNO_3$ đã dùng trong thí nghiệm đối chứng.

2. Phương pháp Fajans

Phương pháp này cho kết quả rất tôt khi dùng eosin làm chỉ thị thay cho fluoretxein. Có thể chuẩn độ cả các dung dịch rất loãng.

Hút 25,00ml dung dịch NaBr vào bình chuẩn độ sạch. Thêm 1 - 3 giọt muối natri của easin 0,5%. Chuẩn độ khi lắc mạnh bằng dung dịch chuẩn $AgNO_3$ 0,01M cho đến khi kết tủa đổi mầu từ trắng sang hồng đậm.

5.3.3. Định lượng iôtua

Để định lượng iôtua không dùng phương pháp Mohr được vì cho kết quả sai. Phương pháp Fajans cho kết quả tốt nếu dùng chất chỉ thị là eosin.

Để chuẩn độ iôtua, phương pháp Volhard cho kết quả tốt nhất nhưng chỉ thêm chỉ thị phèn sắt (III) sau khi đã làm kết tủa I^- bằng $AgNO_3$ (để tránh I^- bị oxi hoá bởi Fe^{3+}).

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

5.1. Tính pAg và pCl khi chuẩn độ 25ml dung dịch $AgNO_3$ 0,10M bằng dung dịch NaCl 0,1M tại các điểm khi thêm 24,0; 25,0 và 26,0ml dung dịch NaCl. Cho $T_{AgCl} = 10^{-10}$.

5.2. Các phương pháp xác định điểm cuối trong quá trình chuẩn độ các halogenua bằng bạc nitrat.

5.3. Tính bước nhảy khi chuẩn độ các dung dịch NaCl, NaBr và NaI có nồng độ 0,10M bằng dung dịch $AgNO_3$ 0,10M (bước nhảy được coi là khi chuẩn độ thiếu và thừa 0,1% $AgNO_3$). Cho $T_{AgCl} = 10^{-10}$; $T_{AgBr} = 10^{-12}$ và $T_{AgI} = 10^{-16}$.

5.4. Tính hàm lượng ZnO có trong mẫu phân tích nếu lấy 0,38g mẫu hoà tan thành dung dịch, thêm vào đó 24,30ml dung dịch $K_4[Fe(CN)_6]$ 0,05M rồi chuẩn độ lượng $K_4[Fe(CN)_6]$ dư thì tốn mất 8,40ml dung dịch $ZnSO_4$ 0,104M.

5.5. Pha chế dung dịch $AgNO_3$ chuẩn bằng cách cân 1,768g $AgNO_3$ hoà tan thành 250,00ml dung dịch. Tính độ chuẩn của $AgNO_3$ theo: a) Cl^-; b) KBr; c) CaI_2; d) NH_4SCN.

5.6. Cho NaCl dư vào 25,0ml dung dịch $AgNO_3$. Lọc lấy kết tủa, làm khô, cân được 0,4306g. Mặt khác nếu chuẩn độ 50,00ml dung dịch $AgNO_3$ trên thì hết 32,58ml dung dịch NH_4SCN.

Tính nồng độ mol/l của dung dịch $AgNO_3$ và NH_4SCN.

5.7. Chuẩn độ dung dịch chứa 0,3074g hỗn hợp hai muối NaCl và NaBr, trong đó NaCl chiếm 80% bằng dung dịch chuẩn $AgNO_3$ 0,1005M. Tính số ml dung dịch $AgNO_3$ đã dùng.

5.8. Hoà tan 1,988g hỗn hợp gồm KBr và KI vào nước rồi pha loãng thành 500ml (dung dịch A). Lấy 25,00ml dung dịch A đem chuẩn độ theo phương pháp Fajans thì hết 11,52ml dung dịch $AgNO_3$ 0,0568M.

Mặt khác, lấy 50,00ml dung dịch A, chế hoá với chất oxi hoá để oxi hoá I^- thành I_2 và sau đó tách I_2 bằng phương pháp chiết. Chuẩn độ dung dịch còn lại hết 7,10ml dung dịch $AgNO_3$ 0,0568M. Tính % KBr và KI có trong hỗn hợp.

5.9. Một hỗn hợp X chỉ chứa NaCl và KCl. Hoà tan 0,1225g X vào nước rồi chuẩn độ bằng dung dịch $AgNO_3$ 0,1170M theo phương pháp Mohr thì tốn hết 15,62ml dung dịch $AgNO_3$.

Tính % khối lượng của mỗi muối trong hỗn hợp.

5.10. Hoà tan 1,00g một mẫu phân photphat vào nước. thêm 20ml $AgNO_3$ 0,20M để làm kết tủa PO_4^{3-} dưới dạng Ag_3PO_4. Chuẩn độ lượng Ag^+ dư hết 8,0ml dung dịch KSCN 0,120M. Tính % P_2O_5 trong mẫu phân bón.

5.11. Lấy a gam hỗn hợp có chứa 60% NaCl, 37% KCl đem hoà tan thành dung dịch. Sau đó thêm vào 20ml dung dịch $AgNO_3$ 0,1M. Chuẩn lượng $AgNO_3$ dư hết 5ml dung dịch NH_4SCN. Tính xem a bằng bao nhiêu, biết rằng 1ml dung dịch NH_4SCN tương đương với 1,1ml dung dịch $AgNO_3$.

5.12. Chế hoá 0,20g kẽm sunfua bằng 50ml dung dịch $AgNO_3$ 0,1M. Sau đó lọc và rửa kết tủa. Gộp nước lọc và nước rửa rồi chuẩn độ lượng $AgNO_3$ dư bằng dung dịch NH_4SCN 0,1M thì tốn hết 15,50ml. Tính phần trăm ZnS có trong mẫu phân tích.

5.13. Lấy 1,9788g hợp kim bạc, hoà tan bằng axit nitric rồi định mức thành 250,00ml. Lấy 25,00ml đem chuẩn độ thì tốn

mất 27,2ml dung dịch NH_4SCN 0,0529M. Tính hàm lượng % bạc có trong hợp kim.

5.14. Xác định hàm lượng % của KCl trong đá xivinit, người ta lấy 0,9320g đá, hoà tan thành 250ml dung dịch, lấy 25ml đem chuẩn độ thì tốn hết 21,30ml dung dịch $AgNO_3$ 0,0514M.

5.15. Hoà tan 0,3074 gam hỗn hợp chỉ có KBr và KCl vào nước rồi chuẩn độ bằng dung dịch $AgNO_3$ 0,1007M hết 30,98ml. Tính phần trăm KCl có trong hỗn hợp.

Chương VI

PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG (TRỌNG LƯỢNG)

Phân tích khối lượng là một phương pháp phân tích rất cổ điển. Phân tích khối lượng là phương pháp chủ yếu để xác định khối lượng nguyên tử của nhiều nguyên tố, nó còn được dùng để xác định thành phần hóa học của nhiều chất.

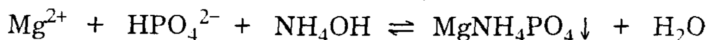
Phân tích khối lượng có độ chính xác cao, độ chính xác của phép xác định có thể đạt tới ≤ 0,1% nên phương pháp này thường được dùng làm phương pháp tiêu chuẩn để đánh giá độ chính xác của các phương pháp phân tích khác.

Phương pháp phân tích khối lượng có nhược điểm là quá trình phân tích quá lâu, phải qua nhiều giai đoạn, động tác phân tích phức tạp, đặc biệt khi xác định những lượng nhỏ các chất. Vì vậy phương pháp này không được dùng rộng rãi trong thực tế, nó chỉ được dùng trong những trường hợp phép phân tích đòi hỏi độ chính xác cao như kiểm tra hàm lượng các nguyên tố trong mẫu chuẩn, kiểm tra nồng độ dung dịch chuẩn v.v...

6.1. Nguyên tắc của phương pháp phân tích khối lượng

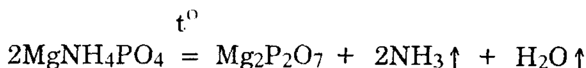
Trong phân tích khối lượng, người ta kết tủa nguyên tố cần xác định dưới dạng hợp chất khó tan bằng thuốc thử thích hợp, lọc, rửa sạch kết tủa rồi đem sấy, nung kết tủa đến khối lượng không đổi ; cân chính xác khối lượng trên cân phân tích. Từ lượng cân và căn cứ vào công thức hóa học của dạng cân ta sẽ tính được hàm lượng của nguyên tố cần xác định.

Thí dụ, để xác định magie bằng phương pháp khối lượng, ta có thể kết tủa nó dưới dạng $MgNH_4PO_4$ bằng dung dịch Na_2HPO_4 trong dung dịch đệm NH_4OH + NH_4Cl.



$$Mg^{2+} + HPO_4^{2-} + NH_4OH \rightleftharpoons MgNH_4PO_4\downarrow + H_2O$$

Lọc, rửa kết tủa $MgNH_4PO_4$, đem sấy khô rồi nung ở nhiệt độ cao, lúc đó kết tủa $MgNH_4PO_4$ sẽ chuyển thành $Mg_2P_2O_7$.



$$2MgNH_4PO_4 \overset{t^o}{=} Mg_2P_2O_7 + 2NH_3\uparrow + H_2O\uparrow$$

Nung đến khối lượng không đổi (tức là toàn bộ kết tủa $MgNH_4PO_4$ đã chuyển hết thành dạng cân $Mg_2P_2O_7$) rồi đem cân trên cân phân tích, chẳng hạn được 0,3515g. Dựa vào khối lượng mol phân tử của dạng cân $Mg_2P_2O_7$ (M = 222,6g) và khối lượng mol nguyên tử của Mg(24,32g) ta sẽ tính được số gam magie có trong mẫu phân tích.

Trong 222,6g $Mg_2P_2O_7$ có 2 x 24,32g Mg.

Vậy trong 0,315g $Mg_2P_2O_7$ có $\frac{2 \times 24,32}{222,6} \times 0,3515 = 0,077$g Mg.

Giả sử khối lượng mẫu đem phân tích là 0,5g thì % Mg có trong mẫu phân tích là :

$$\frac{0,077}{0,5} \times 100 = 15,4\%.$$

Dạng hợp chất khó tan của chất cần xác định tách ra khỏi dung dịch (trong thí dụ trên là $MgNH_4PO_4$) gọi là dạng kết tủa, còn dạng hợp chất cuối cùng đem cân sau khi đã sấy, nung (trong thí dụ trên là $Mg_2P_2O_7$) gọi là dạng cân.

Có một số trường hợp dạng cân và dạng kết tủa là một, ví dụ xác định bari (hay sunfat) bằng cách kết tủa dưới dạng $BaSO_4$ (dạng kết tủa) lọc rửa, sấy và nung cũng thu được $BaSO_4$ (dạng cân).

Căn cứ vào khối lượng của dạng cân và dựa vào công thức của nó, có thể tính được khối lượng hay phần trăm chất cần phân tích có trong mẫu.

Ví dụ, lấy a g mẫu, đem hòa tan thành dung dịch, tiến hành kết tủa, chất cần phân tích, sau đó lọc, rửa sấy, nung và cân được b gam. Tính số gam và thành phần % của chất cần phân tích có trong mẫu.

Gọi khối lượng mol của dạng cân là P, trong đó khối lượng chất cần phân tích là Gg, có nghĩa là trong Pg dạng cân thì có Gg chất cần phân tích.

Vậy trong bg dạng cân thì có x? g chất cần phân tích :

$$x = \frac{G}{P} . b$$

Tỷ số G/P gọi là hệ số chuyển, nó dùng để chuyển từ khối lượng dạng cân sang khối lượng nguyên tố cần phân tích.

Nếu tính thành phần phần trăm thì :

Trong a g mẫu có $\frac{G \times b}{p}$ (g) chất cần phân tích.

Vậy trong 100g mẫu có y? g chất cần phân tích :

$$y = \frac{G}{P} \times \frac{b}{a} \times 100.$$

6.2. Các yêu cầu đối với dạng kết tủa và dạng cân

Trong thực tế có rất nhiều phản ứng tạo được kết tủa, song chỉ một số phản ứng được dùng để phân tích khối lượng, bởi vì muốn dùng trong phân tích khối lượng thì dạng kết tủa và dạng cân phải thỏa mãn các yêu cầu sau.

Các yêu cầu đối với dạng kết tủa

a) Kết tủa phải thực tế không tan, lượng nguyên tố cần phân tích còn lại trong dung dịch sau khi kết tủa phải nhỏ hơn 0,1 mg tức là không được vượt quá độ nhạy của cân phân tích. Do vậy khi tiến hành kết tủa ta phải nghiên cứu tìm những điều kiện tối ưu để chất phân tích kết tủa hoàn toàn (xem chương IV, phần I).

b) Kết tủa tạo thành phải tinh khiết, nếu có chất lạ lẫn vào thì nó phải được loại trừ trong quá trình lọc, rửa, sấy, nung.

c) Kết tủa hình thành phải trong điều kiện như thế nào đó để dễ lọc rửa.

d) Dạng kết tủa phải chuyển thành dạng cân dễ dàng và hoàn toàn khi sấy hoặc nung.

Các yêu cầu đối với dạng cân

a) Việc tính toán kết quả phân tích là dựa vào khối lượng của dạng cân và công thức hóa học của nó nên yêu cầu quan trọng nhất đối với dạng cân là phải có thành phần cố định, đúng với công thức hóa học xác định.

b) Dạng cân phải khá bền về mặt hóa học nghĩa là trong không khí nó không hút ẩm, không tác dụng với oxi và khí cacbonic không bị phân hủy do tác dụng của ánh sáng trong quá trình làm nguội và cân ...

c) Hàm lượng của nguyên tố xác định trong dạng cân càng nhỏ càng tốt, nghĩa là hệ số chuyển G/P càng bé thì càng tốt vì như vậy sai số mắc phải khi phân tích (do cân, do kết tủa bị tan khi rửa ...) sẽ ít tức là kết quả phân tích càng chính xác.

6.3. Các điều kiện để kết tủa hoàn toàn một chất

Khi tiến hành kết tủa một ion nào đó, ta phải tìm những điều kiện tối ưu để chuyển ion đó vào kết tủa hoàn toàn và kết tủa tạo thành phải có kích thước hạt lớn, ít hấp phụ các chất bẩn, dễ lọc và dễ rửa v.v...

Trong chương IV phần I đã trình bày cơ sở lý thuyết về quá trình kết tủa và hòa tan các chất khó tan, dưới đây chỉ tóm tắt các điểm chính.

1. Độ tan của kết tủa được biểu hiện ở giá trị tích số tan của nó (T) ; tích số tan càng bé, kết tủa càng ít tan.

Muốn kết tủa hoàn toàn một chất, người ta thường dùng dư thuốc thử so với lượng tính theo lý thuyết (thường dư gấp đôi hoặc nhiều hơn (vì độ tan của kết tủa giảm đi nhiều khi trong dung dịch có mặt ion chung). Nhưng cũng cần lưu ý một số trường hợp kết tủa tan trong thuốc thử dư, trong trường hợp đó phải tính toán lượng dùng sao cho vừa để tránh hiện tượng làm tan kết tủa nhưng lại đảm bảo ion cần xác định đi vào kết tủa hoàn toàn.

Thí dụ, khi kết tủa Pb^{2+} dưới dạng $PbSO_4$ bằng dung dịch H_2SO_4 nếu dùng H_2SO_4 đặc thì kết tủa sẽ tan do tạo thành muối tan $Pb(HSO_4)_2$. Các kết tủa AgCl, $PbCl_2$ ... tan trong thuốc thử (Cl^-, I^-) dư do có hiện tượng tạo thành các phức tan $AgCl_4^{3-}$, $PbCl_4^{2-}$, ...

Độ tan của kết tủa còn phụ thuộc vào kích thước và các dạng của kết tủa.

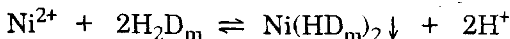
2. Độ tan của kết tủa còn phụ thuộc vào hiệu ứng muối trong dung dịch, nói khác đi là sự có mặt của các chất điện ly bởi vì chúng làm thay đổi hoạt độ a trong dung dịch.

$$T_{MX} = a_M a_X = [M][X]f_M f_X$$

mà f phụ thuộc vào nồng độ chất điện ly.

3. Độ axit có ảnh hưởng lớn tới độ tan của kết tủa, đặc biệt khi thuốc thử là axit yếu hay muối của axit yếu.

Chẳng hạn kết tủa Niken bằng Dimetylglyoxim (H_2D_m).

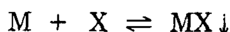


$$Ni^{2+} + 2H_2D_m \rightleftharpoons Ni(HD_m)_2\downarrow + 2H^+$$

Khi pH của dung dịch giảm, cân bằng trên sẽ chuyển dịch về bên trái làm tan kết tủa.

Trường hợp này ta phải dựa vào giá trị tích số tan của kết tủa, hằng số phân ly của các axit và các bazơ, tính toán lượng thuốc thử cần dùng để tìm độ pH tối ưu cho quá trình tạo kết tủa.

4. Nếu trong dung dịch có mặt chất có khả năng tạo phức được với ion nào đó trong thành phần của kết tủa thì kết tủa cũng bị tan. Chẳng hạn :



$$M + X \rightleftharpoons MX\downarrow$$

Nếu có chất Y trong dung dịch tạo phức được với M thì nồng độ của M sẽ giảm và cân bằng trên sẽ chuyển dịch về phía trái làm kết tủa tan.

Trường hợp này ta phải tìm cách loại bỏ ảnh hưởng của Y bằng cách chọn được chất tạo phức thích hợp để che Y mà không ảnh hưởng tới kết tủa thì độ chọn lọc của phương pháp sẽ tăng lên.

6.4. Điều kiện để tạo thành kết tủa tinh khiết và có kích thước lớn

Quá trình hình thành kết tủa xảy ra rất phức tạp. Bằng thực nghiệm, người ta rút ra được một số điều kiện chung cần thỏa mãn để khi kết tủa thu được kết quả tốt.

6.4.1. Đối với kết tủa tinh thể

Sự hình thành các tinh thể gồm hai quá trình :

+ Sinh ra các tinh thể mầm, các tinh thể đó là các trung tâm kết tinh.

+ Sự lớn lên của các mầm tinh thể.

Muốn thu được các tinh thể lớn cần làm sao hạn chế quá trình sinh ra các mầm và tăng cường quá trình lớn lên của các mầm tinh thể. Muốn vậy cần tiến hành kết tủa thật chậm, dung dịch không được quá bão hòa và kết tủa xuất hiện từ từ. Để có được điều đó nên kết tủa từ dung dịch loãng, khi kết tủa phải thêm thuốc thử từ từ từng giọt, đồng thời phải khuấy đều dung dịch để tránh hiện tượng quá bão hòa từng chỗ và kết tủa từ dung dịch nóng. Sau khi kết tủa xong phải để yên dung dịch một thời gian để làm muồi làm cho các tinh thể bé lớn dần lên.

6.4.2. Đối với kết tủa vô định hình

Cần tiến hành kết tủa trong điều kiện thế nào để tránh hiện tượng tạo thành dung dịch keo vì kết tủa keo rất khó lọc, khó rửa và các hạt keo có kích thước nhỏ nên nó sẽ chui qua lỗ giấy lọc làm mất kết tủa.

Để tránh sự tạo thành dung dịch keo, cần thêm vào dung dịch chất đông tụ keo. Khi tiến hành kết tủa cần thêm vào dung dịch chất điện ly và đun nóng dung dịch để hạn chế sự hấp phụ các ion lên bề mặt làm cho các hạt keo tích điện cùng dấu không đông tụ được, ngoài ra còn tạo điều kiện để kết tủa có bề mặt nhỏ nhằm hạn chế sự hấp phụ các tạp chất.

Từ thực tế người ta rút ra được kết luận sau. Đối với kết tủa vô định hình cần tiến hành kết tủa từ các dung dịch đặc, nóng tiến hành kết tủa nhanh và thêm vào dung dịch những chất điện ly hay chất đông tụ keo thích hợp. Sau khi kết tủa xong, phải pha loãng dung dịch bằng nước nóng để giảm sự hấp phụ các tạp chất lên bề mặt kết tủa. Ngược với kết tủa tinh thể, đối với kết tủa vô định hình thì sau khi kết tủa xong phải lọc ngay chứ không làm muồi vì nếu để lâu, kết tủa sẽ đóng bánh rất khó rửa sạch các tạp chất, đặc biệt nếu kết tủa hydroxit thì môi trường là kiềm, nếu để lâu nó sẽ ăn mòn thủy tinh lẫn vào kết tủa do đó kết quả phân tích sẽ sai lệch nhiều.

6.5. Một vài điểm cần chú ý khi lọc rửa, sấy, nung kết tủa

Lọc kết tủa

Trong phân tích khối lượng, để lọc kết tủa người ta thường dùng giấy lọc không tàn. Giấy lọc không tàn là loại giấy sau khi cháy hết, lượng tro còn lại không đáng kể (không quá 0,0002 g). Tùy từng loại kết tủa mà chọn loại giấy lọc dùng cho thích hợp. Đối với loại kết tủa tinh thể có kích thước hạt kết tủa nhỏ cần dùng loại giấy lọc "băng xanh" là loại giấy lọc mịn. Đối với loại

kết tủa có kích thước hạt lớn và kết tủa vô định hình nên dùng loại giấy lọc "băng đỏ", "băng vàng" hoặc "băng trắng" để nước lọc chảy qua được dễ dàng. Tùy theo lượng kết tủa mà chọn loại phễu và giấy lọc có kích thước thích hợp. Kích thước của giấy lọc dùng khi gấp cho vào phễu, cách miệng phễu 5 - 15 mm. Trước khi lọc phải tẩm ướt giấy lọc và giữ nước đầy ở cuống phễu (tránh có bọt), cuống phễu đặt sát vào thành cốc hứng dung dịch, làm như vậy dung dịch chảy thành dòng sẽ nhanh hơn. Khi lọc đổ từ từ dung dịch vào phễu lọc theo đũa thủy tinh. Lượng dung dịch đổ vào phễu không được đầy quá, phải cách miệng giấy lọc khoảng 5 mm. Trước tiên gạn phần dung dịch trong trước, cuối cùng mới chuyển kết tủa lên giấy lọc.

Rửa kết tủa

Mục đích của việc rửa kết tủa là để làm sạch kết tủa, nhưng kết tủa không bị tan mất trong quá trình rửa. Để thỏa mãn yêu cầu trên ta có thể rửa kết tủa bằng một trong các dung dịch rửa sau đây tùy theo loại kết tủa. - Nước rửa là dung dịch có chứa thuốc thử. Nếu thuốc thử là chất dễ bị phân hủy hoặc bay hơi khi sấy và nung kết tủa thì có thể thêm thuốc thử vào nước rửa, rửa bằng cách này sẽ làm giảm bớt sự tan kết tủa.

- Nước rửa là dung dịch chất điện giải, rửa bằng dung dịch này để tránh hiện tượng pepti hóa của các kết tủa keo.

- Nước rửa là dung dịch có chứa chất để ngăn cản sự thủy phân của kết tủa làm kết tủa tan. Ví dụ kết tủa $MgNH_4PO_4$ dễ bị thủy phân.



$$MgNH_4PO_4 + H_2O \rightleftharpoons MgHPO_4(tan) + NH_4OH$$

để ngăn cản phản ứng làm tan kết tủa, ta dùng dung dịch rửa có chứa NH_3 để rửa kết tủa $MgNH_4PO_4$.

- Nếu kết tủa ít tan, không bị thủy phân, không bị pepti hóa khi lọc thì chỉ cần rửa bằng nước cất.

Đối với mọi loại kết tủa, khi rửa cần nhớ rằng với cùng một lượng nước rửa nên chia ra rửa làm nhiều lần và cần để nước

rửa của lần trước chảy hết rồi rửa tiếp lần sau, rửa như vậy kết tủa mới sạch.

Sấy kết tủa

Sau khi lọc và đã rửa sạch kết tủa, ta lấy một tờ giấy lọc thường ghi tên và dựng lên phễu đựng kết tủa rồi đưa vào tủ sấy để sấy khô ở nhiệt độ 95 - 105°C trong khoảng 20 - 30 phút. Đối với loại kết tủa chỉ cần sấy đã chuyển sang dạng cân thì phải sấy đi sấy lại nhiều lần đến khi kết tủa có khối lượng không đổi.

Nung kết tủa

Kết tủa sau khi đã sấy khô, ta lấy kết tủa cùng với giấy lọc ra khỏi phễu và chuyển vào chén nung (chén sứ hay chén platin tùy theo yêu cầu) đã biết khối lượng chính xác (giả sử là m_1) rồi đưa vào lò nung, mới đầu để ở ngoài miệng lò rồi mới dần dần chuyển vào trong lò để tránh hiện tượng nhiệt độ tăng đột ngột, giấy lọc cháy mạnh làm bay mất kết tủa và nếu chén nung bằng sứ dễ vỡ. Nung khoảng 1 giờ sau đó lấy chén ra, đặt vào bình hút ẩm chờ nguội rồi đem cân, lại đem nung lại khoảng 20 phút nữa và lại đem cân, lặp lại quá trình này ba lần đến khi thấy khối lượng cân không đổi là được (giả sử là m_2). Khối lượng của dạng cân sẽ là $m_2 - m_1$.

6.6. Ví dụ thực hành về phân tích khối lượng

6.6.1. Định lượng nước kết tinh trong tinh thể muối (ví dụ muối bari clorua)

1. Nguyên tắc: Để xác định nước kết tinh, ta sấy muối ở nhiệt độ trên 110°C để đuổi hết nước và dựa vào lượng cân của muối trước và sau khi sấy để tính hàm lượng nước kết tinh.

2. Cách tiến hành xác định

a) Rửa sạch lọ cân. Đặt lọ cân và nắp vào tủ sấy ở nhiệt độ 130±5°C. Sau 15 - 20 phút, lấy lọ cân ra cho vào bình làm khô, để nguội rồi cân chính xác khối lượng m_0 của lọ cân và nắp.

b) Lấy một lượng tinh thể muối cho vào lọ cân, đậy nắp và đem cân chính xác lại khối lượng được m_1 (g).

Vậy khối lượng tinh thể muối là $m_1 - m_o$.

c) Mở nắp lọ cân và đặt lọ cân và nắp vào tủ sấy rồi sấy ở nhiệt độ 130±5°C trong 1 giờ. Sau đó lại lấy lọ cân ra và đậy nắp, rồi lại cho vào bình làm khô, để 30 phút cho nguội, nhấc lọ cân ra, khẽ mở nắp lọ cân rồi đậy lại và cân chính xác được khối lượng.

Lại đưa lọ cân vào tủ sấy và sấy thêm 40 phút nữa, làm nguội và lại cân chính xác như trên. Nếu kết quả hai lần cân chỉ chênh nhau 0,1 - 0,2mg thì coi như nước đã bị đuổi hết. Nếu không phải tiếp tục sấy, làm nguội rồi lại cân đến khi thu được khối lượng không đổi (m_2).

Vậy khối lượng nước có trong tinh thể muối là $m_1 - m_2$.

d) Tính kết quả:

$$\% H_2O_{\text{kết tinh}} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_o} \times 100$$

6.6.2. Định lượng bari trong muối bari clorua

1. Nguyên tắc

Kết tủa ion Ba^{2+} dưới dạng $BaSO_4$. Lọc, rửa sạch, sấy khô, nung rồi cân. Căn cứ vào lượng cân để tính hàm lượng bari. Khi kết tủa định lượng cần chú ý các điều kiện sau:

– Kết tủa $BaSO_4$ có độ tan ở 25°C cỡ 0,29mg, ở 100°C ~0,4mg trong 100ml dung dịch. Vì độ tan của $BaSO_4$ khi đun nóng không tăng nhiều so với khi nguội, do đó để rửa sạch kết tủa người ta thường dùng nước nóng.

– Ở nhiệt độ thường độ tan của $BaSO_4$ trong 100ml nước là 0,3mg, trong HCl 0,1M là 1mg và trong HCl 1M là 8,7mg. Như vậy độ tan của $BaSO_4$ tăng khi nồng độ HCl trong dung dịch tăng. Tuy vậy người ta thường tiến hành kết tủa $BaSO_4$ trong môi trường có một ít HCl để:

+ Ngăn ngừa sự kết tủa các muối bari ít tan trong dung dịch trung tính hoặc kiềm (như muối cacbonat, photphat).

+ Làm giảm sự cộng kết bari hiđroxit vào kết tủa $BaSO_4$.

+ HCl có mặt tạo điều kiện để thu được kết tủa $BaSO_4$ có tinh thể lớn, lắng nhanh, dễ lọc.

Vì vậy thường tiến hành kết tủa $BaSO_4$ trong môi trường HCl 0,05M.

– Khi kết tủa $BaSO_4$, nếu trong dung dịch có mặt các ion lạ Cl^-, NO_3^-, ClO_4^- ..., các cation kim loại kiềm, canxi, Fe (III), đặc biệt là những cation có bán kính gần bằng bán kính của ion Ba^{2+} thường cộng kết hay xâm nhập vào kết tủa $BaSO_4$. Đó là nguồn sai số của phép định lượng. Để giảm bớt sai số này, thường tiến hành kết tủa trong dung dịch loãng.

2. Cách tiến hành

Cân chính xác một lượng mẫu phân tích hoà tan vào 100ml nước (lượng cân lấy thế nào để dung dịch thu được có nồng độ Ba^{2+} cỡ 0,01M). Thêm vào dung dịch 10ml dung dịch HCl 0,1M. Đặt cốc đựng dung dịch phân tích và dung dịch thuốc thử (khoảng 100ml dung dịch H_2SO_4 0,02M, lượng H_2SO_4 phải tính trước để đảm bảo kết tủa hoàn toàn Ba^{2+} và còn dư ~20%) lên bếp điện. Đun nóng dung dịch đến gần sôi (~90°C). Rót từ từ dung dịch H_2SO_4 vào dung dịch $BaCl_2$, vừa thêm vừa khuấy bằng đũa thuỷ tinh có bịt đầu bằng cao su hay nhựa. Đun tiếp

khoảng 5 phút. Để lắng kết tủa, kiểm tra sự kết tủa đã hoàn toàn chưa (thêm vài giọt H_2SO_4 vào phần nước trong trên kết tủa và quan sát xem có đục không). Đậy cốc bằng nắp kính đồng hồ (không được nhấc đũa thuỷ tinh ra khỏi cốc) và để yên trên nồi cách thuỷ chừng 1 - 2 giờ.

Ước lượng lượng kết tủa để chọn giấy lọc không tàn có đường kính thích hợp. Gấp giấy lọc, cho vào phễu lọc. Mới đầu gạn phần nước trong ở trên kết tủa cho chảy qua giấy lọc, sau đó dùng nước nóng để rửa kết tủa trong cốc rồi lại để lắng và gạn phần nước trong lên giấy lọc. Sau vài lần rửa như vậy thì chuyển toàn bộ kết tủa lên giấy lọc và tiếp tục rửa kết tủa trên giấy lọc bằng nước nóng đến khi nước rửa chảy ra không thấy có Cl^- (thử bằng dung dịch $AgNO_3$ đã được axit hoá bằng HNO_3). Nung chén nung, làm nguội, cân chính xác để lấy khối lượng của chén (m_3). Cho giấy lọc cùng với kết tủa vào chén nung đã cân. Làm khô trong tủ sấy, sau đó nung cẩn thận trong lò nung ở nhiệt độ 900 - 950°C (mới đầu đặt chén nung ở cửa lò nung, sau khi giấy đã hoá tro thì đưa chén nung vào trong lò) trong khoảng 1 giờ. Sau khi nung làm nguội chén trong bình làm khô rồi cân.

Sau đó lại nung tiếp 15 - 20 phút nữa rồi lại cân cho tới khi khối lượng các lần cân không chênh lệch nhau quá 0,2mg.

Tính hàm lượng % bari có trong mẫu phân tích:

$$\%Ba = \frac{m_4 - m_3}{m_2 - m_1} \times \frac{Ba}{BaSO_4} \times 100\%$$

trong đó: m_1: khối lượng lọ cân

m_2: khối lượng lọ cân + khối lượng mẫu phân tích

m_3: khối lượng chén nung

m_4: khối lượng chén nung + khối lượng $BaSO_4$.

6.6.3 Định lượng sắt trong phèn sắt (III) amoni

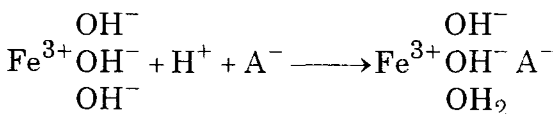
1. Nguyên tắc

Làm kết tủa sắt hiđroxit từ dung dịch chứa ion Fe (III) khi đun nóng bằng amoniac dư. Lọc kết tủa, rửa sạch, sấy, nung để chuyển thành Fe (III) oxit rồi cân.

Xác định sắt bằng phương pháp khối lượng ít được dùng trong thực tế vì nhiều nguyên tố cũng có thể kết tủa với amoniac. Phương pháp chỉ có ý nghĩa khi phân tích hệ thống các silicat. Bài thực hành này có mục đích minh hoạ việc kết tủa bằng amoniac và cách xử lí một kết tủa ở trạng thái keo, vô định hình.

– Kết tủa $Fe(OH)_3$ có bề mặt lớn và là loại kết tủa keo đông tụ điển hình, kết tủa giữ lại một lượng lớn nước hấp phụ. Để làm đông tụ kết tủa keo cần tiến hành kết tủa ở nhiệt độ sôi và giữ dung dịch ở nhiệt độ 100^oC một thời gian sau khi làm kết tủa.

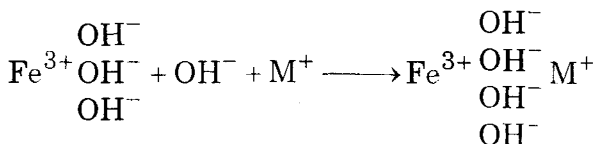
Khi tiến hành kết tủa trong môi trường axit yếu, kết tủa $Fe(OH)_3$ có khuynh hướng hấp phụ anion của axit (A^-)



$$Fe^{3+}\begin{matrix}OH^-\\OH^-\\OH^-\end{matrix} + H^+ + A^- \longrightarrow Fe^{3+}\begin{matrix}OH^-\\OH^-\\OH_2\end{matrix}A^-$$

Độ hấp phụ tăng khi điện tích của anion tăng và khi nồng độ H^+ tăng.

Trong môi trường kiềm thì kết tủa hấp phụ cation (M^+) của kiềm

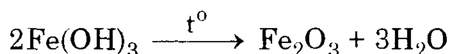


$$Fe^{3+}\begin{matrix}OH^-\\OH^-\\OH^-\end{matrix} + OH^- + M^+ \longrightarrow Fe^{3+}\begin{matrix}OH^-\\OH^-\\OH^-\\OH^-\end{matrix}M^+$$

Vì vậy, khi làm kết tủa trong amoniac dư thì xảy ra sự cộng kết cation. Độ hấp phụ tăng khi điện tích của cation tăng và độ tan của hiđroxit giảm. Lượng dư NH_4^+ làm giảm sự cộng kết các cation. Khi có mặt các cation hoá trị 2 (Ca^{2+}, Cu^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+} ...) thì cần sử dụng hợp lí lượng dư vừa phải amoniac và một lượng lớn amoni để các cation kim loại không bị cộng kết.

– Để lọc kết tủa keo $Fe(OH)_3$ nên lọc bằng phương pháp gạn. Nên rửa kết tủa bằng nước nóng hoặc dung dịch NH_4Cl 1%. Không nên rửa ngắt quãng vì kết tủa có thể bị khô rồi co lại và nứt thành khe, do đó khi rửa thì nước rửa sẽ chảy theo khe nứt và kết tủa không được rửa sạch.

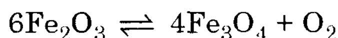
– Khi nung kết tủa $Fe(OH)_3$ ở nhiệt độ cao (800-1000°C) thì:



$$2Fe(OH)_3 \xrightarrow{t^o} Fe_2O_3 + 3H_2O$$

Việc nung phải được thực hiện ở điều kiện có đủ oxi, nếu không thì có thể xảy ra sự khử Fe_2O_3 thành Fe_3O_4 hay Fe bởi C tạo thành ở giai đoạn hoá tro giấy lọc, hoặc bằng khí khử khi nung bằng đèn khí.

Ở nhiệt độ quá cao, Fe_2O_3 cũng bị chuyển một phần thành Fe_3O_4



$$6Fe_2O_3 \rightleftharpoons 4Fe_3O_4 + O_2$$

Chẳng hạn nung Fe_2O_3 nguyên chất ở 1100°C đến khối lượng không đổi thì khối lượng của mẫu giảm 0,004%, tương ứng với sự tạo thành 0,12% sắt từ oxit.

Các sản phẩm sắt từ oxit khi nung tiếp tục trong không khí sẽ chuyển chậm trở lại Fe (III) oxit.

2. Cách tiến hành xác định

Cân chính xác khoảng 1g phèn sắt amoni $FeSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$ cho vào cốc thuỷ tinh pyrex có dung

tích 400ml. Hoà tan bằng cách thêm 40 - 50ml nước và 20ml HCl 1:1. Đậy cốc bằng nắp kính đồng hồ. Đun cẩn thận dung dịch đến sôi. Thêm từng giọt dung dịch HNO_3 đặc (16M) vào dung dịch sôi. Mới đầu dung dịch hoá thẫm do tạo thành $FeSO_4.NO$ và sau đó bị phân huỷ chuyển thành Fe (III) sunfat mầu vàng. Tiếp tục đun sôi (3 - 5 phút) để chuyển hoàn toàn Fe (II) thành Fe (III). Kiểm tra sự oxi hoá hoàn toàn Fe (II) thành Fe (III) bằng cách lấy một giọt dung dịch đặt lên tấm sứ, nhỏ vào đó một giọt dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]$ 0,01 - 0,02% mới chế. Nếu có mầu xanh xuất hiện thì chứng tỏ Fe (II) chưa bị oxi hoá hết, cần thêm tiếp HNO_3 vào cốc và đun cho đến khi oxi hoá hoàn toàn Fe (II) thành Fe (III).

Rửa nắp kính đồng hồ, cho nước rửa vào cốc rồi pha loãng dung dịch trong cốc đến thể tích ~200ml. Đun dung dịch đến gần sôi. Rót chậm dung dịch amoniac 1:1 từ một cốc khác vào dung dịch Fe (III), vừa rót vừa khuấy đều cho tới khi xuất hiện mùi amoniac (sau khi đun sôi dung dịch đến hết khói).

Ngừng đun và để yên dung dịch cho kết tủa lắng xuống. Sau đó gạn phần nước trong ở trên kết tủa qua phễu giấy lọc không tàn băng trắng hay băng đỏ có đường kính 9cm. Khi gạn cố gắng giữ cho kết tủa ở lại trong cốc. Rửa kết tủa bằng cách rửa gạn 3 - 4 lần, mỗi lần bằng 75 - 100ml nước nóng hay dung dịch nóng NH_4Cl 1%. Sau đó chuyển toàn bộ kết tủa lên giấy lọc. Vét các hạt kết tủa còn dính trên thành cốc bằng một mẩu giấy lọc không tàn và cho mẩu giấy này vào phễu. Rửa kết tủa trên giấy lọc bằng nước nóng cho tới khi nước rửa chảy ra không còn ion Cl^- (thử bằng dung dịch $AgNO_3$ sau khi đã axit hoá bằng axit nitric).

Làm khô phễu có đựng kết tủa trong tủ sấy ở 100°C. Lấy giấy lọc cùng với kết tủa ra khỏi phễu và cho vào chén nung đã

cân chính xác khối lượng. Đặt chén nung ở cửa lò nung và theo dõi quá trình hoá tro giấy lọc (không được để cháy bốc lửa).

Chuyển chén nung vào lò nung và nung ở nhiệt độ 800 - 900°C trong 40 phút. Lấy chén ra và làm nguội trong bình làm khô và cân. lại nung chén 15 - 20 phút và cân tới khi khối lượng các lần cân không chênh lệch nhau quá 0,2mg.

Tính thành phần % Fe trong mẫu phân tích.

6.6.4. Định lượng niken trong thép

1. Nguyên tắc

Làm kết tủa Ni^{2+} (khi có Fe^{3+}) bằng dung dịch đimetyl glioxim trong rượu. Che Fe^{3+} bằng ion tactrat (T^{2-})



$$Fe^{3+} + T^{2-} \rightleftharpoons FeT^{+} \qquad lg\beta = 7,49$$

2. Cách tiến hành xác định

Cân chính xác một lượng mẫu thép (lượng cân cần lấy làm sao để trong đó có chứa 25 - 35mg Ni) cho vào cốc chịu nhiệt có dung tích 400ml. Hoà tan mẫu bằng cách đun nóng với 60ml dung dịch HCl 1:1.

Thêm cẩn thận 10ml dung dịch HNO_3 1:1 và đun sôi dung dịch cho đến khi đuổi hết nitơ oxit. Pha loãng dung dịch thành 200ml, đun đến gần sôi, thêm 25ml dung dịch axit tactric 20% (hoà tan 25g axit tactric trong 100ml nước trước khi dùng, nếu dung dịch không trong phải lọc).

Trung hoà dung dịch bằng NH_3 đặc cho tới khi có mùi amoniac bốc lên. Thêm tiếp 1ml NH_3 nữa. Nếu thấy có kết tủa thì phải lọc, rửa bằng dung dịch NH_4Cl có thêm một ít NH_3. Gộp tất cả nước rửa và nước lọc.

Axit hoá dung dịch thu được bằng dung dịch HCl và đun nóng đến ~70°C. Thêm 20ml dung dịch đimetyl glioxim trong rượu (hoà tan 1g đimetyl glioxim trong 1 lít etanol 95%).

Kiềm hoá dung dịch bằng NH_3 đến khi có mùi. Thêm tiếp 1ml NH_3 nữa. Để yên kết tủa trong 30 phút ở 60°C và sau đó làm nguội đến nhiệt độ phòng.

Lọc kết tủa qua chén lọc thuỷ tinh (đã được cân trước), rửa kết tủa bằng nước lạnh tới khi nước rửa chảy ra không chứa ion Cl^- (thử với $AgNO_3$). Làm khô kết tủa bằng cách sấy chén và kết tủa ở 110 - 120°C cho tới khối lượng không đổi. Tính % niken có trong thép.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

6.1. Nêu các yêu cầu đối với phản ứng kết tủa dùng trong phân tích khối lượng.

6.2. Nêu các yêu cầu đối với dạng cân và dạng kết tủa.

6.3. Để xác định Cl^- bằng phương pháp khối lượng, người ta làm kết tủa Cl^- dưới dạng AgCl, sau đó làm khô và cân. Giải thích tại sao khi tiến hành thực nghiệm phải:

– Thêm từ từ dung dịch $AgNO_3$ vào dung dịch phân tích, vừa thêm vừa khuấy mạnh.

– Đun sôi dung dịch chứa kết tủa và để yên vài giờ rồi mới lọc.

– Nước rửa kết tủa là dung dịch HNO_3 1%.

– Không được để kết tủa tiếp xúc lâu với ánh sáng mặt trời.

6.4. Để xác định lượng canxi bằng phương pháp khối lượng thì dạng cân nào sau đây cho kết quả tốt hơn: CaC_2O_4; CaO; $CaSO_4$, CaF_2.

6.5. Để chuẩn hoá nồng độ của dung dịch H_2SO_4 theo phương pháp khối lượng bằng cách làm kết tủa ion SO_4^{2-} dưới dạng $BaSO_4$.

Biết rằng 50,00ml dung dịch axit cho ta 405,6mg $BaSO_4$.

Tính nồng độ mol/l của dung dịch H_2SO_4.

6.6. Nước biển chứa 885 ppm S (dưới dạng SO_4^{2-}). Từ 1 lít nước biển thì kết tủa được bao nhiên khối lượng $BaSO_4$.

6.7. Người ta dùng 200ml dung dịch NH_4NO_3 để rửa kết tủa $MgNH_4PO_4$. Hãy tính nồng độ phần trăm dung dịch NH_4NO_3 để khi rửa không mất quá 0,01mg MgO. $T_{MgNH_4PO_4} = 2,5.10^{-13}$.

6.8. Để kết tủa hết SO_4^{2-} từ dung dịch thu được khi hoà tan 1,010g mẫu chứa 20% S (ở dạng SO_4^{2-}) cần phải dùng bao nhiêu ml dung dịch $BaCl_2$ 0,060M. Biết rằng lượng $BaCl_2$ dùng dư 20% so với lượng tính theo lí thuyết.

6.9. Từ 0,5606g quặng kẽm ta thu được 0,7506g hỗn hợp $Cd_2P_2O_7$ và $Zn_2P_2O_7$. Từ lượng hỗn hợp này ta xác định được 0,3983g ZnO. Tính % khối lượng của Zn và Cd trong quặng.

6.10. Để tính % khối lượng DDT ($C_{14}H_9Cl_5$) có trong thuốc trừ sâu, người ta cân 0,75g thuốc trừ sâu, chế hoá với HNO_3 bốc khói, sau đó làm kết tủa clo dưới dạng AgCl được 0,239g AgCl.

Chương VII

CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN HỦY MẪU PHÂN TÍCH, CÁCH TÁCH, LÀM GIÀU MẪU PHÂN TÍCH

7.1. Các phương pháp phân hủy mẫu phân tích

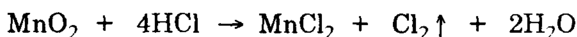
Muốn phân tích một chất trong một đối tượng nào đó, trước hết ta phải chuyển chất đó vào dung dịch, đặc biệt đối với đối tượng phân tích là chất rắn. Có 2 cách chuyển chất rắn thành dung dịch : Phương pháp "ướt" và phương pháp "khô".

1. Phương pháp "ướt"

Là phương pháp phân hủy mẫu bằng các dung dịch kiềm hay axit.

– Nếu chất cần hòa tan có tính oxi hóa thì xử lý bằng axit có tính khử hoặc bằng axit có thêm chất khử.

Thí dụ, để hòa tan MnO_2 ta dùng HCl là chất có tính khử :



$$MnO_2 + 4HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2\uparrow + 2H_2O$$

Hòa tan quặng sắt bằng HCl và thêm chất khử $SnCl_2$ để khử Fe^{3+} thành Fe^{2+}.

Nếu chất cần hòa tan có tính khử thì xử lý bằng axit có tính oxi hóa hoặc bằng axit có thêm chất oxi hóa.

Thí dụ, để hòa tan các kim loại và hợp kim ta thường dùng axit HCl, H_2SO_4, HNO_3 ... hoặc bằng hỗn hợp axit, như hòa tan Au bằng cường thủy. Một số kim loại khi hòa tan bị thụ động hóa (do tạo thành "màng bảo vệ") làm cho quá trình hòa tan bị chậm lại hoặc ngừng hẳn.

Đôi khi, để tăng nhanh quá trình hòa tan, người ta thêm vào dung môi hòa tan chất tạo phức có khả năng tạo phức với kim loại. Thí dụ hòa tan hợp kim vonfram, molipden, silic v.v... bằng hỗn hợp HNO_3 + HF, quặng sắt bằng hỗn hợp H_2SO_4 + H_3PO_4 ..., cũng có thể hòa tan những chất khó tan dưới dạng các hợp chất dễ bay hơi như silic dưới dạng $SiF_4\uparrow$; thiếc dưới dạng $SnBr_4\uparrow$; crôm dưới dạng $CrO_2Cl_2\uparrow$ v.v...

Để làm tăng nhiệt độ lên trên 100°C, ta thêm các muối kim loại kiềm Na_2O_4.

– Đối với kim loại mà hidroxit có tính lưỡng tính như Al, Zn, W, Mo ... và đa số các phi kim thường hòa tan bằng kiềm.

Cần lưu ý rằng tốc độ hòa tan phụ thuộc vào nhiều yếu tố như bản chất chất rắn, lượng mẫu cần hòa tan, kích thước (độ mịn) của các hạt, dung môi hòa tan, nhiệt độ.

2. Phương pháp "khô"

Là phương pháp nung chảy mẫu với hỗn hợp chất chảy thích hợp. Phương pháp này làm rất phức tạp và công phu, vì vậy nó chỉ dùng khi không dùng lối "ướt" để hòa tan được.

Nếu chất cần hòa tan có tính axit thì dùng chất chảy kiềm và ngược lại,

Nếu chất hòa tan có tính khử thì dùng chất chảy oxi hóa và ngược lại.

Các chất chảy và hỗn hợp chất chảy thường dùng là :

– Chất chảy kiềm : Na_2CO_3, K_2CO_3, NaOH, KOH, Na_2O_2, hỗn hợp Na_2CO_3 + K_2CO_3 ; Na_2CO_3 + $Na_2B_4O_7$ ...

– Chất chảy axit : $NaHSO_4$, $KHSO_4$, $K_2S_2O_7$, B_2O_3 ...

– Chất chảy oxi hóa : Na_2O_2 ; Na_2O_2 + Na_2CO_3 ; $KClO_4$; $NaNO_3$ ...

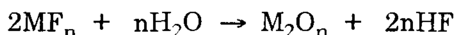
– Chất chảy khử : Na_2CO_3 + C ; Na_2CO_3 + tinh bột ...

Sau khi nung chảy ta sẽ được một hỗn hợp trong đó một số chất hòa tan được trong nước, một số chất hòa tan được trong axit nên có thể dùng cách hòa tan để tách các chất. Gần đây người ta dùng phương pháp nung rã, tức là không cần nung đến nóng chảy mà chỉ nung đến 500 – 700°C. Bằng cách nung này ta bảo vệ được chén nung và bớt tốn năng lượng.

Ngoài hai phương pháp hòa tan trên đôi khi người ta còn dùng :

3. Phương pháp thủy nhiệt

Là phương pháp phân hủy mẫu (đã nghiền mịn) ở nhiệt độ 500 – 1000°C có dẫn một luồng hơi nước hoặc không khí ẩm đi qua. Kết quả thủy nhiệt là tạo thành các axit hoặc bazơ. Ví dụ :



$$2MF_n + nH_2O \rightarrow M_2O_n + 2nHF$$

Thu các axit sinh ra để định phân còn oxit thì đem hòa tan bằng axit hoặc kiềm.

Phương pháp này thường dùng khi phân hủy các quặng florua của nhôm, bimut, các nguyên tố đất hiếm.

4. Phương pháp Clo hóa

Nguyên tắc của phương pháp là khí Clo hoặc hợp chất của nó (như khí HCl) khi tác dụng với nhiều kim loại hoặc oxit của chúng thì tạo thành các muối clorua dễ tan hoặc dễ bay hơi. Phương pháp Clo hóa thường dùng để phân hủy quặng đất hiếm, vofram, thiếc. Khi Clo hóa các kim loại khó tan như Pt, Ir và các hợp kim của chúng thì thường thêm các muối Clorua Kali hay Natri để giảm nhiệt độ và để tạo phức dễ tan.

5. Vô cơ hóa các chất hữu cơ

Để xác định các nguyên tố vô cơ trong các hợp chất hữu cơ trong cơ thể động vật, thực vật, muốn chuyển các hợp chất hữu cơ vào dung dịch, trước hết ta phải chuyển các chất đó thành các chất vô cơ. Cách chuyển đó gọi là vô cơ hóa.

a) Vô cơ hóa bằng lối "khô"

Cách này thường dùng và đơn giản nhất. Ta đem nung mẫu ở 500 - 550°C trong chén platin hay thạch anh, các chất hữu cơ bị đốt cháy, trong tro còn lại các chất vô cơ khó bay hơi. Cần chú ý rằng trong quá trình nung sẽ mất một số nguyên tố do bay hơi như các halogen, thủy ngân, lưu huỳnh v. v... cũng có thể chỉ cần đốt cháy các chất hữu cơ trong bình kín, dưới áp suất cao hoặc phân hủy bằng cách nung chảy như đối với chất vô cơ, ng phải thêm các chất oxi hóa như KNO_3, Na_2O_2 ...

b) Vô cơ hóa bằng lối "ướt"

Cách này ít được dùng vì không thuận tiện, nó chỉ dùng khi không dùng lối "khô" được. Có thể phân hủy chất hữu cơ bằng H_2SO_4 đặc, hỗn hợp H_2SO_4 + HNO_3, $HClO_4$ ... hoặc thêm H_2O_2, $KMnO_4$ để làm tăng nhanh quá trình phân hủy.

7.2. Tách và làm giàu chất phân tích

Để tách và làm giàu, trong các phương pháp hóa học người ta thường dùng phương pháp kết tủa và chiết.

1. Phương pháp kết tủa

– Nếu hàm lượng của nguyên tố cần phân tích lớn thì ta có thể tách nó bằng cách kết tủa thông thường hoặc làm kết tủa các nguyên tố cản.

– Nếu hàm lượng của nguyên tố cần phân tích rất nhỏ (vi lượng) thì rất khó tách riêng chúng ra bằng kết tủa được bởi vì nồng độ của chúng quá nhỏ nên không thể kết tủa được dù đã thêm dư rất nhiều thuốc thử. Trường hợp này người ta chỉ làm giàu các nguyên tố vi lượng bằng phương pháp cộng kết. Nguyên tắc của phương pháp này là thêm một lượng lớn nguyên tố có hóa tính rất gần với nguyên tố vi lượng rồi thêm vào thuốc thử để làm kết tủa nguyên tố lượng lớn (được gọi là chất góp) và làm cho nguyên tố vi lượng kết tủa theo. Sau đó tách kết tủa

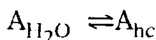
(gồm chất góp và nguyên tố vi lượng cần làm giàu) và hòa tan trong một thể tích nhỏ dung môi thích hợp. Thí dụ cộng kết tủa từ một lít và hòa tan kết tủa trong 1 ml thì làm giàu lên 1000 lần.

Các chất góp vô cơ thường dùng là các chất ít tan : hidroxit như $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$; sunfua như HgS, CuS ; sunfat như $BaSO_4$ v.v... Gần đây người ta sử dụng rộng rãi các chất góp hữu cơ. Ví dụ, để cộng kết lượng vết Zn^{2+}, ta cho nó tạo thành phức $[Zn(SCN)_4]^{2-}$ sau đó cho nó kết tủa cùng với cation hữu cơ như metyl tím chẳng hạn. Dùng chất góp hữu cơ có ưu điểm hơn chất góp vô cơ là nó ít hấp phụ các chất lạ hơn, có độ chọn lọc cao hơn và trong nhiều trường hợp có độ nhạy cao hơn.

2. Phương pháp chiết

Sự chuyển một chất tan từ dung môi này sang dung môi khác không trộn lẫn nhau được gọi là chiết.

Giả sử có một chất A tan trong nước và trong dung môi hữu cơ nào đó không trộn lẫn. Khi lắc lên, chất A sẽ phân bố giữa hai dung môi đó, tạo nên cân bằng :



$$A_{H_2O} \rightleftharpoons A_{hc}$$

Áp dụng định luật tác dụng khối lượng vào cân bằng này :

$$[A_{hc}]/[A_{(H_2O)}] = D$$

D là hằng số chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ mà không phụ thuộc vào tổng nồng độ của chất A. D được gọi là *hằng số phân bố* của chất A giữa hai dung môi. Như vậy D càng lớn thì A chuyển vào tướng hữu cơ càng nhiều.

Nếu gọi C_1 và C_2 là nồng độ cân bằng của A ở trong tướng nước và tướng hữu cơ và V_1, V_2 là thể tích của tướng nước và tướng hữu cơ thì độ chiết phần trăm được định nghĩa như sau :

$$E(\%) = \frac{C_2V_2}{C_1V_1 + C_2V_2} \cdot 100$$

Chia tử số và mẫu số cho C_1V_2 thì :

$$E(\%) = \frac{C_2/C_1}{V_1/V_2 + C_2/C_1} \cdot 100$$

Thay $D = C_2/C_1$ thì :

$$E(\%) = 100D/(D + V_1/V_2)$$

Để tách và làm giàu các chất, người ta thường hay dùng phương pháp chiết. Nếu chọn điều kiện và dung môi thích hợp ta có chiết tách, làm giàu được nhiều chất. Phương pháp chiết có những ưu điểm sau :

- Phân chia hoàn toàn hơn, hiện tượng cộng chiết thường ít gặp hơn so với cộng kết.

- Dễ dàng làm tăng độ chọn lọc bằng cách thay đổi pH của dung dịch và dung môi để chiết ...

- Nếu dùng một thể tích nhỏ dung môi để chiết từ một thể tích lớn nước, ta có thể làm giàu lên hàng trăm, hàng ngàn lần.

- Kỹ thuật chiết thường đơn giản và đòi hỏi ít thời gian hơn là cộng kết.

Cần lưu ý rằng với cùng một thể tích dung môi, nếu đem chia thành nhiều phần để chiết thì sẽ tách được chất cần xác định nhiều hơn là đem chiết tất cả thể tích đó một lần (xem chương III, phần III).

Chương VIII

SAI SỐ TRONG PHÂN TÍCH. CÁCH XỬ LÝ CÁC SỐ LIỆU THÍ NGHIỆM.

8.1. Sai số

Trong phân tích việc đánh giá các kết quả thí nghiệm thu được là cực kỳ quan trọng, nó cho ta biết kết quả thu được đúng và chính xác tới mức nào.

Khi phân tích hàm lượng chất X trong một mẫu phân tích nào đó không bao giờ ta nhận được giá trị thực của nó. Chúng ta chỉ cố gắng thực hiện quá trình phân tích làm sao để kết quả thu được có thể chấp nhận được tức là để sai số phân tích là nhỏ nhất.

Bằng thống kê toán học, ta có thể xác định được giới hạn trong đó chứa giá trị thực của đại lượng cần xác định với xác suất cho trước.

Giả sử cần xác định hàm lượng chất X nào đó, ta làm n lần thí nghiệm bằng một quy trình phân tích nào đó, thu được các kết quả tương ứng là $x_1, x_2, x_3, \ldots, x_n$. Giá trị trung bình số học $\bar{x}$ là

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \ldots + x_n}{n}$$

$\bar{x}$ thường khác với giá trị thực μ (hay giá trị tin cậy nhất) của đại lượng cần xác định. Hiệu số $\bar{x} - \mu$ (G – Đ với G là giá trị gần đúng ; Đ là giá trị đúng) được gọi là sai số của phép xác định.

Phân loại sai số theo :

- Cách biểu diễn thì có sai số tuyệt đối và sai số tương đối.

- Nguyên nhân gây ra sai số thì có sai số hệ thống và sai số ngẫu nhiên

* *Sai số tuyệt đối (ε)*

$$\varepsilon = \bar{x} - \mu$$

ε có thể mang dấu - hay + tùy theo giá trị $\bar{x} < \mu$ hay $\bar{x} > \mu$

ε có cùng thứ nguyên với $\bar{x}$ và μ.

Thí dụ : Xác định Fe trong mẫu phân tích, làm nhiều thí nghiệm và tính được giá trị trung bình $\bar{x}_{Fe}$ = 47,6%, nhưng giá trị μ_{Fe} = 47,5% thì ε = 47,6 - 47,5 = +0,1%.

Sai số tuyệt đối không nói được mức độ chính xác (độ đúng) của phép phân tích.

Chẳng hạn, khi xác định một chất X bằng hai phép phân tích A và B.

Với phép phân tích A ta xác định được $\bar{x}_X$ = 45,8 mg với μ = 45,2 mg → ε_A = +0,6mg

Với phép phân tích B ta xác định được $\bar{x}_X$ = 216 mg với μ = 215,4 mg → ε_B = +0,6mg.

Rõ ràng sai số tuyệt đối của 2 phép xác định là như nhau (đều bằng +0,6mg), song phép xác định B chính xác hơn vì 216mgX chỉ sai có 0,6mg còn phép xác định A chỉ có 45,8mgX mà đã sai 0,6mg.

Do đó để biết độ đúng của phép xác định người ta thường dùng sai số tương đối

Sai số tương đối (S)

$$S = \frac{\bar{x} - \mu}{\bar{x}} = \frac{\varepsilon}{\bar{x}} \text{ hay } S = \frac{\bar{x} - \mu}{\mu} = \frac{\varepsilon}{\mu} = \frac{G - Đ}{Đ}$$

Sai số tương đối cũng mang dấu − hay + (tùy thuộc dấu của ε) và thường được biểu diễn theo phần trăm, không có thứ nguyên.

$$S = \frac{G - Đ}{Đ} \times 100 \text{ hay } S = \frac{\varepsilon}{\bar{x}} 100 \text{ hay } S = \frac{\varepsilon}{\mu} 100$$

Trong thí dụ trên ta thấy :

$$S\% \ (A) = + \frac{0,6}{45,8} \times 100 = +1,3\%$$

Còn $$S\% \ (B) = + \frac{0,6}{215,4} \times 100 = +0,3\%$$

Nhìn vào 2 số liệu sai số tương đối này, ta thấy ngay phép xác định B chính xác hơn phép xác định A.

* *Sai số hệ thống* (còn gọi là sai số xác định), là sai số do các nguyên nhân cố định gây ra, nó lặp đi lặp lại trong mọi thí nghiệm, không phụ thuộc vào không gian, thời gian và người làm thí nghiệm. Sai số hệ thống luôn luôn có dấu + hoặc luôn luôn có dấu −, nghĩa là các giá trị thí nghiệm đều nằm về một phía của giá trị thực.

Sai số hệ thống mắc phải có thể do phương pháp phân tích chọn không chính xác (lượng chất phân tích quá ít lại dùng phương pháp phân tích hóa học, lượng quá lớn lại dùng phương pháp phân tích hóa lý ...), do dụng cụ đo lường dùng trong thí nghiệm (cân, buret, pipet, bình định mức ...) không chính xác ; do hóa chất không tinh khiết còn lẫn tạp chất ; do nồng độ các dung dịch pha sai ; do người làm phân tích thiếu kinh nghiệm, kỹ năng kém ...

Sai số hệ thống dễ phát hiện và cũng dễ tìm được nguyên nhân để khắc phục.

* *Sai số ngẫu nhiên* là sai số gây ra do những nguyên nhân không cố định, không biết trước, thay đổi không theo qui luật, khi + khi −. Nguyên nhân gây nên sai số ngẫu nhiên có nhiều như

sự thay đổi về nhiệt độ, không gian bị nhiễm bẩn, cân, đo, đong, đếm sai, kỹ thuật thao tác thí nghiệm thiếu cẩn thận làm rơi vãi, rửa kết tủa không sạch hoặc để tan nhiều ...

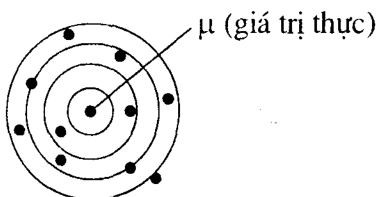
Sai số ngẫu nhiên chỉ có thể giảm bớt bằng cách làm thí nghiệm thật cẩn thận, tăng số lần phân tích và cuối cùng xử lý các số liệu thu được bằng toán học thống kê.

Sai số hệ thống phản ánh sự sai lệch giữa giá trị trung bình với giá trị thực nên sai số này nói lên *độ đúng* của quy trình phân tích.

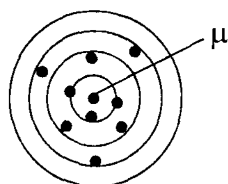
Sai số ngẫu nhiên phản ánh sự sai lệch giữa từng giá trị thí nghiệm riêng rẽ với giá trị trung bình nên sai số này nói lên *độ lặp lại* của phép phân tích.

Độ đúng và độ lặp lại có thể trùng nhau và có thể khác nhau, để dễ hình dung ta dùng sơ đồ sau :

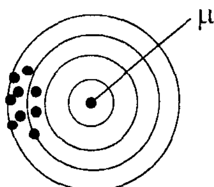
Các điểm là giá trị thực nghiệm x_1, x_2, x_3, ..., x_n



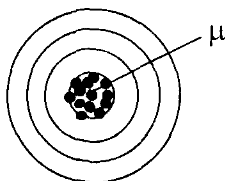
1. Độ lặp lại và độ đúng đều thấp



2. Độ đúng cao nhưng độ lặp lại kém



3. Độ đúng tồi nhưng độ lặp lại tốt



4. Độ đúng và độ lặp lại đều tốt.

8.2. Các đại lượng trung bình

1) *Trung bình số học*. Giả sử làm n lần phân tích, thu được các kết quả sau $x_1, x_2, x_3, ..., x_n$ thì giá trị trung bình số học ($\bar{x}$) được tính toán như sau :

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + ... + x_n}{n} = \frac{\sum x_i}{n}$$

Khi phân tích một mẫu làm nhiều dãy thí nghiệm.

. Dãy 1 : làm n_1 lần thí nghiệm và xác định giá trị trung bình là $\bar{x}_1$

. Dãy 2 : làm n_2 – $\bar{x}_2$

. Dãy 3 : làm n_3 – $\bar{x}_3$

. . .

. Dãy n : làm n_n – $\bar{x}_n$

thì :
$$\bar{x} = \frac{n_1\bar{x}_1 + n_2\bar{x}_2 + n_3\bar{x}_3 + ... + n_n\bar{x}_n}{n_1 + n_2 + n_3 + ... + n_n} = \frac{\sum \bar{x}_i n_i}{\sum n_i}$$

2) *Trung bình bình phương* ($\bar{x}_{bp}$) là giá trị dương của căn bậc 2 tổng bình phương các giá trị thu được chia cho n.

$$\bar{x}_{bp} = \sqrt{\frac{x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + ... + x_n^2}{n}} = \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{n}}$$

3) *Trung bình nhân* ($\bar{x}_{nh}$) là giá trị dương căn bậc n của tích n giá trị thực nghiệm thu được.

$$\bar{x}_{nh} = \sqrt[n]{x_1 x_2 x_3 .. x_n} = \sqrt[n]{\Pi x_i}$$

Để tiện cho việc tính toán, người ta thường biểu diễn trung bình nhân dưới dạng logarit.

$$\lg \bar{x}_{nh} = \frac{\lg x_1 + \lg x_2 + \lg x_3 + ... + \lg x_n}{n} = \frac{\sum \lg x_i}{n}$$

4) *Số giữa* (trung vị). Giả sử sau n lần thí nghiệm ta thu được các giá trị $x_1, x_2, ..., x_n$. Ta sắp xếp các giá trị kết quả đó

theo chiều tăng dần từ số nhỏ đến số lớn. Số ở giữa dãy số đó được coi là số trung bình gần đúng (gọi là số trung vị). Nếu dãy số có số lẻ các con số, ví dụ có 7 số hạng thì số thứ 4 được coi là số giữa ; nếu dãy số có số chẵn các con số, ví dụ, có 10 số hạng thì số giữa phải lấy trung bình cộng số học của số thứ 5 và số thứ 6.

8.3. Các đại lượng đặc trưng cho độ phân tán của các kết quả thí nghiệm

Giả sử làm n lần thí nghiệm và thu được các giá trị x_1, x_2, x_3, ..., x_n khoảng biến động của các giá trị thu được là $R = x_{max} - x_{min}$. Để đặc trưng cho sự biến động của các giá trị thực nghiệm (độ phân tán) người ta dùng các đại lượng sau :

Độ lệch trung bình (d) là trung bình cộng của các độ lệch giữa các giá trị riêng lẻ với giá trị trung bình

$$d = \frac{\sum |x_i - \bar{x}|}{n}$$

Phương sai là trung bình cộng của các bình phương của các độ lệch giữa giá trị riêng lẻ với giá trị trung bình

$$\sigma^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n} = \frac{\sum (x_i - \mu)^2}{n}$$

n là số lần thí nghiệm và n phải lớn hơn 20.

Nếu số lần thí nghiệm < 20 thì phương sai tính theo công thức.

$$S^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}$$

n−1 gọi là số bậc tự do k.

S^2 và σ^2 đều được gọi là phương sai, đó là đại lượng rất quan trọng đặc trưng cho độ phân tán dùng để tính sai số ngẫu nhiên.

Độ lệch tiêu chuẩn hay sai số bình phương trung bình là căn bậc 2 của phương sai

$$\sqrt{S^2} = S = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \qquad \text{khi } n < 20$$

$$\sqrt{\sigma^2} = \sigma = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n}} \qquad \text{khi } n \geqslant 20$$

Phương sai cũng như độ lệch tiêu chuẩn là đại lượng đặc trưng cho độ phân tán, được dùng để chỉ mức độ sai số ngẫu nhiên. Nhìn vào phương sai ta sẽ thấy sai sót của kết quả thí nghiệm.

Tổng số $(x_i - \bar{x})^2$ trong các công thức trên có thể tính theo biểu thức tương đương sau :

$$\sum (x_i - x^{-})^2 \equiv \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n} \equiv \sum x_i^2 - n\,\bar{x}^2$$

Độ lệch của các giá trị trung bình

– Phương sai của các giá trị trung bình ($S_{\bar{x}}^2$) bằng phương sai chia cho số lần thí nghiệm

$$S_{\bar{x}}^2 = \frac{S^2}{n}$$

– Độ lệch của giá trị trung bình ($S_{\bar{x}}$) thì bằng độ lệch chuẩn chia cho $\sqrt{n}$

$$S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum(x_1 - \bar{x})^2}{n(n - 1)}}$$

Hệ số biến động (v) được xác định bằng hệ thức :

$$v = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100 \ (\%)$$

Vậy có thể tính hệ số biến động (v) theo độ lệch chuẩn S và ngược lại.

Hệ số biến động đặc trưng cho độ lặp lại hay độ phân tán của các kết quả thí nghiệm.

8.4. Biên giới tin cậy

Biên giới tin cậy là khoảng giá trị trong đó có chứa giá trị thực μ. Khoảng này tùy thuộc vào xác suất.

với xác suất P = 50% thì $\mu = \bar{x} \pm 0,67 \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$

với P = 95% thì $\mu = \bar{x} \pm 1,96 \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$

với P = 99% thì $\mu = \bar{x} \pm 2,58 \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$

Trong thực tế, số lần thí nghiệm n thường nhỏ (không thể làm hàng ngàn lần thí nghiệm được) nên để tìm biên giới tin cậy ta thường dùng chuẩn Student (t), được tính theo công thức sau :

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{S_{\bar{x}}} = \frac{\bar{x} - \mu}{S}\sqrt{n} \rightarrow \mu = \bar{x} \pm \frac{tS}{\sqrt{n}}$$

với $S = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$ và $S_{\bar{x}} = \frac{S_{\bar{x}}}{\sqrt{n}}$

$\mu = \bar{x} \pm \varepsilon$ nên $\varepsilon = \frac{tS}{\sqrt{n}}$ gọi là biên giới tin cậy.

Và giá trị thực μ nằm trong khoảng $\bar{x} - \varepsilon < \mu < \bar{x} + \varepsilon$.

ε có cùng thứ nguyên với $\bar{x}$ hay μ, nếu $\bar{x}$, μ biểu diễn theo phần trăm thì ε cũng biểu diễn theo phần trăm và $\varepsilon = \pm \frac{tS}{\bar{x}\sqrt{n}} 100$. (%) và $\mu = \bar{x} \pm \frac{tS}{\bar{x}\sqrt{n}} 100$.

Giá trị t phụ thuộc vào số bậc tự do k = n−1 và vào xác suất tin cậy P. Các giá trị t ghi trong bảng chuẩn Student sau :

Bảng Student cho các giá trị t ứng với độ tin cậy P và số bậc tự do k

Số bậc tự do k = n-1	Xác suất P		
	0,9 (90%)	0,95 (95%)	0,99 (99%)
1	6,31	12,7	63,7
2	2,92	4,3	9,92
3	2,35	3,18	5,84
4	2,13	2,78	4,60
5	2,01	2,57	4,03
6	1,94	2,45	4,71
7	1,89	2,36	3,50
8	1,86	2,31	3,36
9	1,83	2,26	3,25
10	1,81	2,23	3,17
15	1,75	2,13	2,95
20	1,73	2,09	2,85
25	1,71	2,06	2,79

Ý nghĩa của các con số trong bảng Student : Đứng về mặt xác suất mà nói, giả sử P = 95% làm 4 lần thí nghiệm (n=4) thì cứ 100 người làm thí nghiệm thì có 95 người có giá trị t ≤ 3,18.

Đặc điểm của bảng Student : Với cùng xác suất P (trong cùng cột dọc) ta thấy số thí nghiệm càng nhiều thì giá trị t càng giảm tức là giá trị trung bình càng gần giá trị thực. Nhưng với cùng số lần thí nghiệm (cùng hàng ngang) độ tin cậy P càng lớn thì t cũng càng lớn, biên giới tin cậy ε càng rộng tức là xác suất tìm thấy những giá trị gần với giá trị thực càng nhiều.

Biên giới tin cậy càng nhỏ thì kết quả thí nghiệm ($\overline{x}$) càng gần giá trị thực tức là kết quả càng chính xác.

8.5. Kiểm tra các số liệu thực nghiệm bằng thống kê

Khi làm thí nghiệm, ta thu được các số liệu, trước khi tính toán ta cần kiểm tra các dữ kiện thu được xem nó có mắc sai số thô hay sai số hệ thống không để loại bỏ các số liệu đó trước khi tính toán. Để loại bỏ các số liệu thực nghiệm mắc sai số thô ta dùng các chuẩn Đisơn.

8.5.1. Chuẩn Đisơn (Q)

Được dùng để kiểm tra, loại bỏ các dữ liệu thí nghiệm mắc sai số thô, chuẩn này được áp dụng khi số lần thí nghiệm n < 10.

Chuẩn Q được tính theo công thức.

$$Q = \frac{|x_n - x_{n+1}|}{x_{max} - x_{min}}$$

trong đó x_n là giá trị thí nghiệm nghi ngờ cần kiểm tra, nó là giá trị lớn nhất x_{max} hoặc bé nhất x_{min} trong các số liệu thí nghiệm.

x_{n+1} là giá trị thí nghiệm lân cận (cạnh) giá trị x_n.

Bảng giá trị Q (Đisơn) với xác suất P và số lần thí nghiệm n

n	P		
	90%	95%	99%
3	0,89	0,94	0,99
4	0,68	0,77	0,89
5	0,56	0,64	0,76
6	0,48	0,56	0,70
7	0,43	0,51	0,64
8	0,40	0,48	0,58

Muốn kiểm tra một giá trị nào đó, trước hết ta tính giá trị Q_{tn} (gọi là Q thực nghiệm) theo công thức trên rồi đem so sánh nó với giá trị Q_{lt} (gọi là Q lí thuyết tra trong bảng Đisơn). Nếu giá trị $Q_{tn} > Q_{lt}$ thì giá trị x_n cần loại bỏ, còn nếu $Q_{tn} < Q_{lt}$ thì giá trị thí nghiệm x_n không mắc sai số thô hay sai số hệ thống, có thể dùng được. Nếu kiểm tra giá trị lớn nhất và nhỏ nhất mà không phải loại bỏ thì không cần kiểm tra các số liệu còn lại. Ngược lại nếu một giá trị nào phải loại thì ta phải kiểm tra tiếp giá trị kế cận với nó.

Ví dụ. Khi xác định hàm lượng % Fe_2O_3 có trong mẫu phân tích ta thu được các kết quả sau : 2,25 ; 2,38 ; 2,19 ; 2,11 ; 3,21 ; 2,32. Hãy kiểm tra xem các kết quả trên có phải loại giá trị nào không ?

Bài giải : Xếp các số liệu theo số tự tăng dần

2,11 ; 2,19 ; 2,25 ; 2,32 ; 2,38 ; 3,21.

– Kiểm tra số liệu lớn nhất $x_{max} = 3,21$.

- Tính Q_{tn} theo công thức : $Q_{tn} = \dfrac{3,21 - 2,38}{3,21 - 2,11} = 0,85$
- Tra bảng n = 6 với P = 95% thì $Q_{lt} = 0,56$
- So sánh ta thấy $Q_{tn} > Q_{lt}$ → số liệu 3,21 phải loại bỏ.

– Giá trị lớn nhất 3,21 đã bị loại, ta phải kiểm tra số liệu lớn nhất của 5 số liệu còn lại ; lúc này $x_{max} = 2,38$.

- Tính Q_{tn} theo công thức $Q_{tn} = \dfrac{2,38 - 2,32}{2,38 - 2,11} = 0,2$
- Tra bảng n = 5 với P = 95% thì $Q_{lt} = 0,64$.
- So sánh ta thấy $Q_{tn} < Q_{lt}$ → Số liệu 2,38 dùng được (không bị loại).

– Kiểm tra số liệu có giá trị nhỏ nhất $x_{min} = 2,11$.

- Tính Q_{tn} theo công thức : $Q_{tn} = \dfrac{|2{,}11 - 2{,}19|}{2{,}38 - 2{,}11} = 0{,}3$.

- Tra bảng với n = 5, P = 95% thì $Q_{lt} = 0{,}64 \rightarrow Q_{tn} < Q_{lt}$

Vậy số liệu 2,11 dùng được

Vậy dãy thí nghiệm trên chỉ còn 5 số liệu : 2,11 ; 2,19 ; 2,25 ; 2,32 ; 2,38.

8.5.2. Chuẩn Fisơ (F)

Chuẩn này dùng để so sánh độ lặp lại của hai dãy thí nghiệm được tiến hành bằng hai phương pháp khác nhau khi phân tích cùng một mẫu phân tích.

Giả sử xác định X trong một mẫu phân tích nào đó bằng hai phương pháp A và B khác nhau.

Bằng phương pháp A ta làm n_1 lần thí nghiệm, tính phương sai được S_1^2 Bằng phương pháp B ta làm n_2 lần thí nghiệm, tính phương sai được S_2^2.

Nếu $S_1^2 > S_2^2$ thì chuẩn Fisơ tính theo công thức $F = \dfrac{S_1^2}{S_2^2}$ ngược lại nếu $S_2^2 > S_1^2$ thì chuẩn Fisơ là : $F = \dfrac{S_2^2}{S_1^2}$. Như vậy F luôn luôn lớn hơn 1.

Ta cũng tính F_{tn} theo công thức trên rồi cũng so sánh F_{tn} với F_{lt} tra được trong bảng chuẩn Fisơ.

- Nếu $F_{tn} < F_{lt}$ thì kết quả phân tích bằng 2 phương pháp là đồng nhất
- Ngược lại $F_{tn} > F_{lt}$ thì kết quả phân tích bằng 2 phương pháp không giống nhau.

Giá trị F (Fisơ) với P = 0,95 và các bậc tự do k1 và k2

k2 \ k1	1	2	3	4	5	6	8	10	12
1	161	200	216	225	230	234	239	242	244
2	18,51	19	19,16	19,25	19,3	19,33	19,37	19,39	19,41
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,84	8,78	8,74
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,04	5,96	5,91
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,82	4,74	4,68
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,15	4,06	4,00
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,73	3,63	3,57
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,57	3,44	3,34	3,28
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,23	3,13	3,07
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,07	2,97	2,91
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	2,95	2,86	2,79
12	4,75	2,88	3,49	3,26	3,11	3,00	2,85	2,76	2,69
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,64	2,55	2,48
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,45	2,35	2,28

Ví dụ. Phân tích $CaCO_3$ bằng 2 phương pháp khác nhau A và B

- Phương pháp A làm 6 lần thí nghiệm thu được 6 kết quả, các kết quả này đều không mắc sai số thô, sai số hệ thống, dùng các kết quả đó ta tính được $S_1 = 4,3$.
- Phương pháp B làm 5 lần thí nghiệm và tính được $S_2 = 2,1$.

Hai phương pháp phân tích này có cho kết quả giống nhau không ?

Dùng tiêu chuẩn Fisơ

$$F_{tn} = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{(4,3)^2}{(2,1)^2} = 4,19$$

Tra bảng ta tìm được F_{lt} ứng với $k_1 = 5$ và $k_2 = 4$ là 6,26.

Ta thấy Ftn < Flt. Vậy kết quả thí nghiệm của hai phương pháp phân tích A và B là đồng nhất.

8.5.3. Chuẩn Student (t)

Trên ta đã dùng chuẩn t để tìm biên giới tin cậy. Cũng có thể dùng chuẩn này để đánh giá các kết quả thí nghiệm có mắc sai số hệ thống hay không.

Để tìm sai số hệ thống trước hết ta tính giá trị t_{tn} theo công thức

$$t_{tn} = \frac{|\bar{x} - \mu|}{S_{\bar{x}}} = \frac{|\bar{x} - \mu|}{S}\sqrt{n}$$

Sau đó tra bảng chuẩn Student để tìm t_{lt} rồi so sánh t_{tn} với t_{lt}, nếu $t_{tn} > t_{lt}$ thì $\bar{x}$ và μ khác nhau nhiều do đó mắc sai số hệ thống còn $t_{tn} < t_{lt}$ thì các kết quả thí nghiệm thu được không mắc sai số hệ thống.

Ví dụ 1. Kết quả các lần phân tích hàm lượng sắt trong mẫu phân tích là 52,2 ; 53,6 ; 54,9 ; 52,3 ; 53,6 ; 53,1 (mg). Phương pháp phân tích có mắc sai số hệ thống không ? biết rằng $\mu_{Fe} = 56,5$ (mg).

Bài giải. Trước hết ta dùng chuẩn Đisơn (Q) để kiểm tra, ta thấy các số liệu thực nghiệm đều dùng được.

– Một cách định tính ta thấy các kết quả thí nghiệm thu được đều nằm về một phía nhỏ hơn giá trị thực. Vậy phương pháp mắc phải sai số hệ thống.

– Tính toán ta có :

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} = 54,1$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 1{,}25$$

$$t_{tn} = \frac{|\bar{x} - \mu|}{S}\sqrt{n} = 4{,}7$$

Tra bảng để tìm t_{lt} (với k = 5, và P = 95%) ta được 2,57.

So sánh $t_{tn} > t_{lt}$. Vậy phương pháp phân tích mắc sai số hệ thống.

Ví dụ 2. Xác định hàm lượng $KMnO_4$ bằng 2 phương pháp chuẩn độ khác nhau : phương pháp A chuẩn độ bằng axit oxalic và phương pháp B chuẩn độ bằng dung dịch asenit ta thu được kết quả như sau.

. Phương pháp A : 4,88 ; 4,64 ; 4,60 ; 4,55 → $\bar{x}_1 = 4{,}64$

. Phương pháp B : 4,82 ; 4,70 ; 4,74 → $\bar{x}_2 = 4{,}75$

Kết quả xác định bằng hai phương pháp này có đồng nhất không ?

Bài giải. Dùng tiêu chuẩn F để xem phương sai của hai dãy thí nghiệm có đồng nhất không ($S_1^2 \approx S_2^2$).

Nếu 2 dãy không đồng nhất thì tính $S = \sqrt{S_1^2 + S_2^2}$

Nếu hai dãy thí nghiệm cho kết quả đồng nhất thì có thể tính S theo công thức đơn giản sau :

$$S = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x}_1)^2 + \sum(x_i - \bar{x}_2)^2}{n_1 + n_2 - 2}}$$

Với trường hợp trên ta có $S_1^2 \approx S_2^2$ nên

$$S = \sqrt{\frac{\sum(x_i - 4{,}64)^2 + \sum(x_i - 4{,}75)^2}{4 + 3 - 2}} = 0{,}06$$

và $$t_{tn} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{S}\sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} = 2{,}4$$

Tra bảng để tìm t_{lt} ứng với $k = n_1 + n_2 - 2$

với P = 0,9 thì $t_{lt} = 2,01$

với P = 0,95 thì $t_{lt} = 2,57$

với P = 0,99 thì $t_{lt} = 4,03$

Khi P = 0,95, $t_{tn} = 2,4$, $t_{lt} = 2,57$ hai giá trị này không khác nhau nhiều. Để kiểm tra lại ta lấy t_{lt} ứng với P thấp hơn bằng 0,9 là 2,01 thì $t_{tn} > t_{lt}$. Như vậy kết quả phân tích bằng hai phương pháp này vẫn có sự khác nhau ; tốt nhất nên làm lại thí nghiệm.

8.6. Đánh giá kết quả phân tích theo thống kê

Ví dụ 1. Kết quả xác định hàm lượng Fe trong mẫu quặng, kết quả của 2 lần xác định ta được 56,47% và 56,07%. Tìm khoảng giá trị thực của sắt và tính sai số của phép xác định.

Giải : $$\bar{x} = \frac{56,47 + 56,07}{2} = 56,27\%$$

Tính sai số bằng phương pháp thông thường

$$S\% = \frac{56,47 - 56,27}{56,27} \times 100 = +0,35\%$$

Cách đánh giá này đơn giản, nhanh nhưng không chính xác và không cho biết hàm lượng thực của Fe nằm trong khoảng nào.

Nếu xử lí bằng thống kê ta sẽ tính được biên giới tin cậy do đó sẽ xác định được khoảng giá trị trong đó có chứa hàm lượng thực của sắt.

$$S = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} = 0,283 \text{ và } \varepsilon = \frac{tS}{\sqrt{n}}$$

tra bảng ta tìm được t = 12,7 nên $\varepsilon = \frac{12,7 \times 0,283}{\sqrt{2}} = 2,54$

Hàm lượng thực của Fe có trong quặng nằm trong khoảng $56,27 \pm 2,54$

Vai sai số là $S\% = \frac{\varepsilon}{\bar{x}} \times 100 = \frac{2,54 . 100}{56,27} = 4,5\%$.

Ví dụ 2. Sau 5 lần phân tích, ta xác định được hàm lượng Al_2O_3 có trong mẫu phân tích như sau (%) : 2,25 ; 2,19 ; 2,11 ; 2,38, 2,32. Vậy hàm lượng thực của Al_2O_3 là bao nhiêu? (lấy P = 0,95).

Giải. Kiểm tra các số liệu thí nghiệm theo chuẩn Đisơn (Q), ta thấy cả 5 kết quả trên đều chấp nhận được.

$$\text{Tính } \bar{x} = 2,25 \; ; \; S = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} = 0,06115.$$

Tính biên giới tin cậy $\varepsilon = \frac{tS}{\sqrt{n}}$ tra bảng t = 2,78

$$\text{Vậy} \qquad \varepsilon = \frac{2,78 \times 0,06115}{\sqrt{5}} = 0,15$$

Vậy hàm lượng thực của Al_2O_3 có trong mẫu phân tích là

$\mu = \bar{x} \pm \varepsilon = 2,25 \pm 0,15$ (%) → 2,10 —— 2,40 (%)

Ví dụ 3. Kết quả xác định Mn (%) trong một loại thép như sau : 0,33 ; 0,32 ; 0,33 ; 0,34. Độ biến động (v) của phép xác định là 5%. Xác định hàm lượng thực của Mn có trong mẫu thép với P = 0,95.

Giải. Kiểm tra các số liệu thu được theo chuẩn Q, ta thấy cả 4 kết quả đều chấp nhận được

$$\text{- Tính } \bar{x} = 0,33 \; ; \; S = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

nhưng bài toán đã cho độ biến động v rồi, ta tính S theo v dễ dàng và ngắn gọn hơn

$$v = \frac{S}{\bar{x}} . 100 \rightarrow S = \frac{v\,\bar{x}}{100} = \frac{5 \times 0,33}{100} = 0,016.$$

Biên giới tin cậy $\varepsilon = \frac{tS}{\sqrt{n}} = \frac{3,18 \cdot 0,016}{\sqrt{4}} = 0,025$ (tra bảng được t = 3,18). Vậy hàm lượng thực của Mn có trong thép là (0,33 ± 0,025) %

Ví dụ 4. Xác định khối lượng mol của Cd người ta được các kết quả sau : 112,25 ; 112,36 ; 112,31 ; 112,31 ; 112,30 ; 112,36. Xét xem các kết quả thu được có đúng không ? Cho $M_{Cd\ quốc\ tế}$ = 112,41.

Giải. Nhận xét ta thấy các kết quả thu được đều lệch về phía bé hơn so với kết quả thực nên phép xác định mắc phải sai số hệ thống.

– Tính toán bằng thống kê.

. Dùng chuẩn Q để kiểm tra các số liệu thu được, ta thấy các số liệu đều chấp nhận được.

Tính $\bar{x} = 112,31$, $S = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 0,06$.

Tính $t_{tn} = \frac{|\bar{x} - \mu|}{S}\sqrt{n} = \frac{|112,31 - 112,41|}{0,06}\sqrt{6} = 4,5$

Tra bảng ta thấy với P = 0,95, $t_{lt} = 2,57 \rightarrow t_{tn} > t_{lt}$

với P = 0,99, $t_{lt} = 4,03 \rightarrow t_{tn} > t_{lt}$

Vậy phương pháp xác định mắc sai số hệ thống.

8.7. Sai số trong các phép đo gián tiếp

Trong phân tích, người ta thường sử dụng các kết quả đo trực tiếp để đánh giá một đại lượng nào đó theo một công thức liên hệ nào đó. Trong trường hợp này, đại lượng cần xác định là đại lượng thuộc phép đo gián tiếp. Sai số của phép đo gián tiếp dựa vào liên hệ hàm số giữa đại lượng đo gián tiếp (y) với các đại lượng đo trực tiếp (x_i). Biểu thức đánh giá phương sai của

một số đại lượng đo gián tiếp (y), tuỳ theo hàm liên hệ giữa y với các đại lượng đo trực tiếp (x_i).

1. Hàm liên hệ là $y = x_1 \pm x_2$ thì phương sai của đại lượng đo gián tiếp là $S_y^2 = S_{x_1}^2 + S_{x_2}^2$.

2. $y = a_1x_1 \pm a_2x_2$ thì $S_y^2 = a_1^2S_{x_1}^2 + a_2^2S_{x_2}^2$

3. $y = x_1x_2$ hay $y = \frac{x_1}{x_2}$ thì $S_y^2 = y^2\left[\frac{S_{x_1}^2}{x_1^2} + \frac{S_{x_2}^2}{x_2^2}\right]$

4. $y = f(x_1, x_2, \ldots x_n)$ thì

$$S_y^2 = \left(\frac{\partial y}{\partial x_1}\right)^2 S_{x_1}^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial x_2}\right)^2 S_{x_2}^2 + \ldots + \left(\frac{\partial y}{\partial x_n}\right)^2 S_{x_n}^2$$

trong đó $\frac{\partial y}{\partial x_i}$ là đạo hàm riêng của y theo x_i.

Ví dụ 1: Khi cân khối lượng một chất ta thường:

Cân khối lượng của cốc cân hay chén nung: $x_o = 20,2456$g

Khối lượng chén + khối lượng chất cần cân: $x = 20,5832$g

Khối lượng chất cần cân: $y = x - x_o = 0,3376$g

Xác định độ chính xác của y.

Cả hai lần cân đều cân trên cân phân tích, giả sử cân có độ chính xác 0,2mg, nghĩa là sai số mỗi lần cân là 0,2mg

$$\rightarrow \qquad S_x = 0,0002\text{g}$$

Sai số của y là: $S_y^2 = S_{x_1}^2 + S_{x_2}^2$

Vì cân trên cùng một cân, độ lặp lại như nhau nên $S_{x_1}^2 = S_{x_2}^2$

Vậy $S_y^2 = 2S_x^2 \rightarrow S_y = \sqrt{2}S_x = 1,414 \times 0,0002$

$\rightarrow S_y \approx 0,0003$

Như vậy sai số của y gấp 1,5 lần sai số của x. Sai số mắc phải ở mỗi lần cân là:

– Lần cân chén không $\frac{S_x}{x} = \frac{0,0002}{20,2456} \times 100\% \approx 0,001\%$

– Lần cân chén + chất cần cân

$$\frac{S_x}{x} = \frac{0,0002}{20,5832} \times 100\% \approx 0,001\%$$

– Sai số của khối lượng chất cần cân:

$$\frac{S_y}{y} = \frac{0,0003}{0,3376} \times 100\% \approx 0,1\%$$

Vì thế trong phân tích khối lượng, mặc dù độ chính xác của phép phân tích rất cao, song độ chính xác của kết quả phân tích thường không quá 0,1% (sai số do cân).

Ví dụ 2: Xác định hàm lượng magie trong manhêtit, người ta phân tích bằng 2 phương pháp.

– Phương pháp I: Lấy 180mg mẫu phân tích, sau khi hoà tan, kết tủa magie dưới dạng $MgNH_4PO_4$, đem nung kết tủa ta được $Mg_2P_2O_7$, cân được 200mg. Hệ số chuyển $\frac{2Mg}{Mg_2P\,O_7} = 0,2185$.

– Phương pháp II: Lấy 60mg mẫu phân tích, sau khi hoà tan, kết tủa magie bằng 8-ocxiquinolin, đem sấy kết tủa, cân thu được 200mg. Hệ số chuyển = 0,071.

Hãy tính xem phương pháp nào chính xác hơn.

Bài giải: Hàm lượng của magie có trong mẫu phân tích (y) được tính theo công thức:

$$y = m.k.\frac{100}{a}$$

a: lượng cân mẫu

m: lượng dạng cân

k: hệ số chuyển

100 và k là hằng số. Vậy sai số của y chỉ phụ thuộc vào sai số của m và a.

$$\frac{S_y}{y} = \sqrt{\frac{S_m^2}{m} + \frac{S_a^2}{a}}$$

a và m là những lượng cân nên sai số của chúng là sai số do độ chính xác của cân. Để được giá trị của a và m ta phải cân 2 lần: một lần cân chén và một lần cân chén + chất cần cân. Nên cũng như ở ví dụ 1:

$$S_m = \sqrt{2}S_{m_1} = \sqrt{2}.0,2 = 0,3mg$$

và $S_a = 0,3mg$

Nên: $$\left(\frac{\partial y}{y}\right)_{pp\ I} = \sqrt{\left(\frac{0,3}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,3}{200}\right)^2} \times 100\% = 0,24\%$$

$$\left(\frac{\partial y}{y}\right)_{pp\ II} = \sqrt{\left(\frac{0,3}{60}\right)^2 + \left(\frac{0,3}{200}\right)^2} \times 100\% = 0,52\%$$

Nhận xét:

• Dựa vào kết quả tính sai số, ta thấy sai số của phương pháp I (0,24%) bé hơn sai số của phương pháp II (0,52%).

• Về nguyên tắc trong phương pháp phân tích khối lượng, phương pháp nào có hệ số chuyển càng nhỏ thì sai số mắc phải càng nhỏ - tức là có độ chính xác phân tích càng tốt. Nếu căn cứ

vào hệ số chuyển thì phương pháp I (k = 0,2185) phải cho kết quả phân tích kém chính xác hơn phương pháp II (k = 0,071).

Sở dĩ có mâu thuẫn trên đó là do lượng mẫu lấy ở hai phương pháp khác nhau.

Ví dụ 3: Để xác định nồng độ của dung dịch $KMnO_4$ ta làm như sau: Cân chính xác 200mg $Na_2C_2O_4$ trên cân phân tích có sai số là 0,2mg, đem hoà tan thành dung dịch rồi dùng dung dịch $KMnO_4$ chuẩn độ trong môi trường axit thì tốn hết 30ml (sai số thể tích của buret là 0,05ml). Tính nồng độ dung dịch $KMnO_4$. Nếu muốn độ chính xác của phép xác định là < 0,1% thì làm thí nghiệm như vậy có đạt yêu cầu không?

Bài giải:

Ta có: $$VN = \frac{a}{Đ_{Na_2C_2O_4}} = \frac{2a}{M_{Na_2C_2O_4}}$$

$$N = \frac{2a}{V.M_{Na_2C_2O_4}}$$

Thay các giá trị của a, V và $M_{Na_2C_2O_4}$ ta sẽ tính được nồng độ của dung dịch $KMnO_4$ là 0,0995N.

Tính sai số của phép xác định

Căn cứ vào hàm: $N = \frac{2a}{V.M_{Na_2C_2O_4}}$

Hàm này chỉ phụ thuộc vào 2 đại lượng đo là a và V, còn số 2 và $M_{Na_2C_2O_4}$ là hằng số.

Do đó: $$\frac{S_N}{N} = \sqrt{\left(\frac{S_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{S_V}{V}\right)^2}$$

S_a là sai số cân, ta cân 2 lần cân nên S_a = 0,3mg. Vậy:

$$\%\frac{S_N}{N} = \sqrt{\left(\frac{0,3}{200}\right)^2 + \left(\frac{0,05}{30}\right)^2} \times 100\% = 0,4\%$$

Sai số mắc phải khi xác định là 0,4% lớn hơn sai số mong muốn là < 0,1% → Phép xác định không đạt yêu cầu đặt ra.

Muốn làm giảm sai số xuống cho đạt yêu cầu, nhìn vào công thức tính sai số ta thấy phải tăng lượng cân a lên, khi đó dĩ nhiên thể tích V_{KMnO_4} dùng cũng phải tăng và sai số phép xác định sẽ giảm. Chẳng hạn nếu ta lấy a = 250mg và V_{KMnO_4} phải dùng sẽ là 40ml thì:

$$\%\frac{S_N}{N} = \sqrt{\left(\frac{0,3}{250}\right)^2 + \left(\frac{0,05}{40}\right)^2} \times 100\% = 0,08\%$$

Nhận xét: Qua 3 ví dụ trên ta thấy sai số của phép đo gián tiếp bao giờ cũng lớn hơn sai số của phép đo trực tiếp bởi vì phép đo gián tiếp thường là do nhiều phép đo trực tiếp tạo nên.

Ví dụ 4: Tính sai số mắc phải khi xác định nồng độ dung dịch NaOH bằng thí nghiệm sau:

Cân 309,00mg $H_2C_2O_4.2H_2O$ hoà tan thành dung dịch rồi chuẩn độ bằng dung dịch NaOH thì hết 50ml. Biết rằng sai số cân phân tích là ± 0,2mg và sai số buret là 0,05ml. Tính nồng độ dung dịch NaOH.

Bài giải:

Ta có: $$VN = \frac{a}{Đ_{H_2C_2O_4}} = \frac{2a}{M_{H_2C_2O_4.2H_2O}}$$

$$\rightarrow \quad N = \frac{2a}{V.M_{H_2C_2O_4.2H_2O}} = \frac{2 \times 309}{50 \times 126} = 0,098N$$

Sai số tương đối của phép xác định là:

$$\frac{S_N}{N} = \sqrt{\left(\frac{S_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{S_V}{V}\right)^2}$$

Giá trị a thu được khi cân 2 lần với cân phân tích có độ chính xác 0,2mg → S_a = 0,3mg (cách tính toán như ở ví dụ 1).

Độ chính xác của buret là 0,05ml → S_V = 0,05

Do đó: $$\%\frac{S_N}{N} = \sqrt{\left(\frac{0,3}{309}\right)^2 + \left(\frac{0,05}{50}\right)^2} \times 100\% = 0,14\%$$

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

8.1. Dùng chuẩn Q xác định trong 6 kết quả: 5,12; 6,82; 6,12; 6,32; 6,22; 6,02 có phải bỏ đi kết quả nào không?

8.2. Kết quả xác định lưu huỳnh trong dầu mỏ tính theo % là: 0,112; 0,118; 0,115; 0,119. Biết hàm lượng thực của lưu huỳnh có trong dầu mỏ là 0,123%. Tính xem các kết quả xác định được có mắc sai số hệ thống không?

8.3. Khi phân tích một mẫu canxit, hàm lượng % CaO tìm được qua 5 lần phân tích là: 55,95; 56,00; 56,04; 56,08; 56,23. Kết quả cuối cùng hình như quá lớn, vậy nên giữ lại hay bỏ đi?

8.4. Kết quả của 4 lần chuẩn độ độc lập dung dịch HCl như sau:

C_{HCl} (mol/l) : 0,1248; 0,1252; 0,1249; 0,1251.

Tính giá trị trung bình, độ lệch chuẩn, cận tin cậy (với độ hi vọng là 95%) và sai số tương đối của phép chuẩn độ.

8.5. Kết quả chuẩn hoá dung dịch $KMnO_4$ như sau:

C_{KMnO_4} (mol/l) : 0,0125; 0,0127; 0,0123; 0,0126; 0,013.

Có giá trị nào phạm sai số bất thường không?

8.6. Kết quả định lượng canxi trong máu bằng 3 thí nghiệm là: 3,15; 3.25 và 3,26%. Tính cận tin cậy đối với giá trị trung bình với xác suất 95%.

8.7. Tính giá trị trung bình và số giữa (trung vị) của các kết quả xác định hàm lượng phần trăm: 10,00; 8,00; 9,60; 10,40; 11,00 và 11,00.

8.8. Hàm lượng phần trăm mangan trong thép phân tích được là: 1,01; 0,95; 0,90; 1,05; 1,06; 0,94; 0,85; 1,05 và 1,05.

a) Tính độ lệch giá trị trung bình và độ lệch tiêu chuẩn.

b) Tính cận tin cậy với xác suất 99%.

8.9. Có bao nhiêu con số có ý nghĩa trong các số sau:

a) 0,0607;	b) 9966;	c) –0,0003644
d) 735702;	e) 9004;	g) 31814

8.10. Biểu diễn kết quả với con số có nghĩa cần thiết của phép cộng sau: 90,173 + 8,21 + 1,1%.

8.11. Kết quả xác định khối lượng nguyên tử của cacbon là:

12,0112; 12,0210; 12,0102; 12,0118; 12,0111; 12,0106; 12,0113; 12,0101; 12,0097; 12,0095 và 12,0080.

a) Tính giá trị trung bình

b) Tính giá trị tuyệt đối của độ lệch chuẩn

c) Biểu diễn khối lượng nguyên tử của cacbon bằng cận tin cậy với xác suất 95%

d) Kết quả của thí nghiệm thêm là 12,0138, nên bỏ hay nên giữ lại kết quả này.

8.12. Tính giá trị trung bình của hàm lượng phần trăm của nitơ dưới đây, sau khi kiểm tra với xác suất 90% đối với các kết quả khả nghi: 11,00; 11,00; 11,15; 12,09.

8.13. Biểu diễn các kết quả tính sau đây, viết đúng các số có nghĩa:

a) $X = \dfrac{1,972 \times 0,00541}{22,15 \times 1,3}$

b) $Y = 154,75 + 0,319 - 72,1564$

8.14. Kết quả chuẩn độ dung dịch HCl bằng dung dịch NaOH được tính như sau:

$$C_{HCl} = \frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{V_{HCl}}$$

với các số liệu: $C_{NaOH} = 0,1058$ (có độ lệch chuẩn S = 0,0004)

$V_{NaOH} = 18,42$ml (có S = 0,03ml)

$V_{HCl} = 25,00$ml (có S = 0,02ml)

Tính độ lệch chuẩn của nồng độ HCl.

8.15. Một mẫu A có hàm lượng nước 1,31% được phân tích 3 lần với những kết quả là: 1,28; 1,26; 1,29%. Một mẫu **B** khác có hàm lượng nước là 8,67% cũng được phân tích 3 lần với kết quả là: 8,48; 8,53 và 8,50%. Hãy so sánh:

a) Độ lệch tuyệt đối và tương đối của giá trị trung bình của 2 dãy phân tích trên.

b) Sai số tuyệt đối và tương đối của giá trị trung bình của mẫu **B**.

Phần thứ ba

GIỚI THIỆU MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH CÔNG CỤ

Các phương pháp phân tích công cụ gồm các phương pháp phân tích vật lí và hóa lí. Các phương pháp phân tích công cụ ra đời sau các phương pháp phân tích thể tích và khối lượng. Chúng cho phép phân tích nhanh, định lượng được chất phân tích có hàm lượng nhỏ, khá chính xác. Vì vậy, các phương pháp phân tích công cụ được sử dụng rộng rãi trong các phòng thí nghiệm nghiên cứu khoa học và các phòng thí nghiệm ở nhà máy.

Các phương pháp phân tích công cụ được chia thành các nhóm sau :

1. Các phương pháp phân tích điện hóa.
2. Các phương pháp phân tích quang học.
3. Các phương pháp sắc kí.
4. Các phương pháp phóng xạ ...

1. Các phương pháp phân tích điện hóa gồm các phương pháp sau :

+ Phân tích điện khối lượng dựa trên sự tách ra từ dung dịch điện li chất cần phân tích thành những chất kết tủa trên các cực khi cho dòng điện một chiều đi qua dung dịch hoặc dựa trên sự sử dụng dòng điện sinh ra khi nhúng hai cực của một cặp ganvani (nội điện phân). Đem cân kim loại (hoặc oxit) được tách ra khi điện phân và dựa vào khối lượng của kết tủa để suy ra hàm lượng chất cần phân tích.

+ Phương pháp điện dẫn dựa trên việc đo độ dẫn điện của dung dịch phân tích, độ dẫn điện này biến đổi do phản ứng hóa học và phụ thuộc vào tính chất của chất điện li, vào nhiệt độ và nồng độ của chất tan.

+ Phương pháp điện thế dựa trên việc đo thế của điện cực nhúng vào dung dịch chất phân tích. Giá trị thế này biến đổi do phản ứng hóa học và phụ thuộc vào nồng độ của ion xác định có trong dung dịch.

+ Phương pháp cực phổ dựa trên sự đo cường độ dòng bị biến đổi phụ thuộc vào điện thế trong quá trình điện phân trong những điều kiện mà một trong các cực có bề mặt rất nhỏ.

+ Phương pháp điện lượng dựa trên việc đo lượng điện tiêu tốn cho sự điện phân cần xác định. Cơ sở của phương pháp này là định luật Faraday. Các phương pháp điện hóa kể trên gắn liền với các phương pháp chuẩn độ ampe, chuẩn độ cao tần.

2. Các phương pháp quang học. Thuộc nhóm này có các phương pháp sau :

+ Phương pháp phổ phát xạ dựa trên sự nghiên cứu phổ bức xạ (phát xạ) của các nguyên tố của chất cần phân tích, đo vị trí vạch phổ sẽ định tính được nguyên tố, còn đo cường độ vạch phổ sẽ suy ra hàm lượng chất phân tích.

+ Phương pháp phổ ngọn lửa dựa trên việc phun dung dịch phân tích vào ngọn lửa của hỗn hợp khí gồm hiđro hoặc, các hiđrocacbon với oxi hoặc không khí, dựa trên sự xuất hiện những vạch phổ ở những bước sóng đặc trưng đối với nguyên tố cần xác định ta sẽ định tính được nguyên tố và đo cường độ của nó sẽ suy ra hàm lượng chất cần xác định.

+ Phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử dựa trên khả năng của các nguyên tử kim loại trong ngọn lửa hấp thụ được năng lượng ánh sáng tại những bước sóng đặc trưng đối với mỗi nguyên tố. Sự hấp thụ đó tỉ lệ với hàm lượng của nguyên tố cần xác

định có trong mẫu phân tích. Phương pháp này có độ nhạy cao và độ chính xác cao.

+ Phương pháp phổ hấp thụ electron dựa trên sự đo độ hấp thụ ánh sáng của chất nghiên cứu và biến thành nhiệt. Đo cường độ dòng ánh sáng không bị hấp thụ (ánh sáng truyền qua) ở các vùng phổ tử ngoại và khả biến. Độ hấp thụ ánh sáng tỉ lệ với hàm lượng chất cần xác định.

+ Phương pháp hấp đục dựa trên sự đo lượng ánh sáng do các hạt huyền phù (keo) hấp thụ. Độ hấp thụ cũng tỉ lệ với hàm lượng các huyền phù trong dung dịch (hàm lượng chất cần xác định).

+ Phương pháp khuếch đục dựa trên việc đo ánh sáng khuếch tán hay phản xạ của các huyền phù trong dung dịch.

+ Phương pháp huỳnh quang (phát quang) dựa trên sự đo dòng ánh sáng phát ra sau khi chất được kích thích bởi ánh sáng tử ngoại. Cường độ ánh sáng huỳnh quang phát ra tỉ lệ với hàm lượng chất cần xác định. Các phương pháp huỳnh quang được sử dụng rộng rãi để xác định vết những tạp chất khác nhau trong các hợp chất vô cơ và hữu cơ.

3. Các phương pháp sắc ký. Các phương pháp sắc ký dựa trên sự hấp thụ (hấp phụ) chọn lọc các hợp phần riêng biệt của hỗn hợp phân tích bằng các chất khác nhau. Các phương pháp này được sử dụng rộng rãi để tách các chất vô cơ và hữu cơ giống nhau về thành phần và tính chất. Đặc biệt sắc ký được dùng để tách các nguyên tố đất hiếm và các nguyên tố phóng xạ.

4. Các phương pháp phân tích phóng xạ

Các phương pháp này dựa trên sự đo độ phóng xạ (bức xạ) của các nguyên tố có tính phóng xạ.

Các phương pháp phân tích phóng xạ có ưu điểm hơn so với các phương pháp hóa học là có độ nhạy rất cao nên dùng để định

lượng vi tạp chất của các nguyên tố khác nhau trong các kim loại và phi kim loại có độ tinh khiết cao, tuy nhiên sai số của phép xác định tương đối lớn ± 5 → 20%.

Người ta phân nhóm phân tích phóng xạ thành các phương pháp sau :

+ Phương pháp pha loãng đồng vị dựa trên sự pha loãng hợp chất được đánh dấu bằng đồng vị phóng xạ (hợp chất đó là hợp phần không có hoạt tính phóng xạ của hỗn hợp).

Nguyên tắc của phương pháp này như sau, thêm vào hỗn hợp cần phân tích một lượng nào đó hợp chất được đánh dấu *bằng một trong những đồng vị (hợp chất này có thành phần* giống như thành phần cấu tử cần xác định). Đo độ phóng xạ riêng (I) của hợp chất được đánh dấu bằng đồng vị phóng xạ. Nếu tách phần chất cần phân tích ra và xác định độ phóng xạ riêng cuối rồi từ giá trị độ phóng xạ riêng đầu và độ phóng xạ riêng cuối ta dễ dàng tính được hàm lượng chất cần xác định.

Nếu một lượng chất nào đó tương ứng về thành phần với hợp chất cần xác định có khối lượng là m_1 có độ phóng xạ là A thì độ phóng xạ riêng I_1 của nó bằng.

$$I_1 = \frac{A}{m_1} \text{ (xung, phút/mg) (1)}$$

Khi thêm một lượng chính xác m_1 chất này vào một lượng xác định chất cần phân tích có khối lượng m_2, không có hoạt tính phóng xạ thì độ phóng xạ riêng I_2 của hỗn hợp mới sẽ bằng

$$I_2 = \frac{A}{m_1 + m_2} \text{ (xung, phút/mg) (2)}$$

Từ (1) và (2) ta tính được khối lượng chất cần phân tích m_2 là :

$$m_2 = \frac{m_1(I_1 - I_2)}{I_2}$$

Nếu trong dung dịch thì m = VC do đó $V_2C_2 = \frac{V_1C_1(I_1 - I_2)}{I_2}$

Trong đó :

V_1 thể tích dung dịch phóng xạ với nồng độ đã biết C_1

V_2 thể tích dung dịch phân tích, có nồng độ C_2.

Phương pháp pha loãng đồng vị có ưu điểm hơn so với các phương pháp phóng xạ khác trong những trường hợp khi việc tách hoàn toàn chất nghiên cứu từ hỗn hợp phân tích gặp khó khăn hoặc không thực hiện được.

+ Phương pháp kích hoạt phóng xạ.

Nguyên tắc của phương pháp này là chuyển các đồng vị bền của nguyên tố cần xác định thành các đồng vị phóng xạ rồi đo độ phóng xạ của chúng để xác định hàm lượng của nguyên tố cần xác định trong đối tượng phân tích. Muốn vậy, người ta chiếu rọi mẫu phân tích trong lò phản ứng nguyên tử.

Sau đó đo độ phóng xạ và biết được thời gian chiếu rọi, cường độ của dòng các phân tử chiếu rọi tương ứng với các dữ kiện vật lí hạt nhân của nguyên tố cần xác định có thể tính được khối lượng của nó.

Khi tiến hành phân tích, đồng thời với chất nghiên cứu, người ta chiếu dọi các mẫu chuẩn chứa những lượng đã được biết chính xác các nguyên tố cần xác định. So sánh trong cùng điều kiện độ phóng xạ của chất cần xác định và mẫu chuẩn có thể tính được hàm lượng của nguyên tố cần xác định.

Chu kỳ bán hủy và năng lượng bức xạ là những đại lượng đặc trưng đối với các đồng vị phóng xạ riêng biệt, do đó bằng cách sử dụng phân tích kích hoạt phóng xạ có thể kiểm tra được độ tinh khiết của các chất.

Phương pháp kích hoạt phóng xạ có độ nhạy cao (10^{-5} - 10^{-10} %), nó cho phép xác định được khoảng 70 nguyên tố hóa học. Song

phương pháp này cũng có nhược điểm là không phải tất cả các nguyên tố đều có thể được xác định. Nguyên tố phóng xạ được tạo thành sau khi rọi chiếu cần phải có chu kỳ bán hủy tương đối lớn, đủ để có thể tiến hành một cách thuận lợi việc tách bằng phương pháp hóa học và đo độ phóng xạ của nguyên tố được tách.

Bằng cách sử dụng các phương pháp phân tích kích hoạt phóng xạ có thể xác định được những lượng nhỏ các nguyên tố khác nhau trong nước biển, các kim loại hiếm trong các quặng ; vàng và iridi trong bạc và niken ; niken, đồng, coban, asen, telu, trong stibi v.v. Người ta đã tìm ra các phương pháp xác định một loạt nguyên tố là tạp chất trong các chất đặc biệt tinh khiết được dùng trong kỹ nghệ nguyên tử (grafit, beri, uran, ziriconi ...) và kỹ thuật bán dẫn (silic, gecmani, indi, gali, asen ...).

Chương I

CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐIỆN HÓA

1. PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐIỆN KHỐI LƯỢNG

1.1. Đặc tính của các phương pháp điện phân

Các phương pháp phân tích điện khối lượng dựa trên sự đo chính xác khối lượng của chất xác định được tách ra ở trạng thái tinh khiết hóa học hoặc dưới dạng kết tủa ở trên các cực được nhúng vào dung dịch phân tích khi có dòng điện một chiều đi qua dung dịch. Cân khối lượng chất được tạo thành sau khi điện phân ta sẽ tính được hàm lượng chất trong dung dịch phân tích.

Lượng chất thoát ra khi điện phân và lượng điện đi qua một dung dịch cho trước có mối liên hệ với nhau bằng định luật Faraday "khối lượng chất được tách ra trên điện cực tỷ lệ thuận với điện lượng đi qua dung dịch nghiên cứu và tỉ lệ thuận với đương lượng của chất".

$$m = \frac{1}{F} \cdot It \cdot \frac{A}{n}$$

Trong đó :

m – khối lượng của chất được tách ra trên điện cực (g)

I – cường độ dòng điện một chiều (A)

t – thời gian điện phân (giây)

F – số Faraday, bằng 96.500 culông (C)

$\frac{A}{n}$ – đương lượng gam của chất cần xác định, ở đây A là khối

lượng mol nguyên tử của chất cần xác định (g), n là hóa trị hay số electron mà ion trao đổi để thành nguyên tử.

Nếu It = F thì $m = \frac{A}{n}$ = đlg (đương lượng gam) chất cần xác định.

Như vậy khi cho đi qua dung dịch chất điện li một điện lương là 1 Faraday, thì trên điện cực sẽ có 1 đương lượng gam ($đlg = \frac{A}{n}$) của chất cần xác định tách ra.

Lượng chất được tách ra trên điện cực khi cho một đơn vị điện lượng qua chất điện li được gọi là đương lượng điện hóa (đlg/F) một đơn vị điện lượng là 1 culông. Thí dụ, đương lượng điện hóa của bạc trong phản ứng $Ag^+ + e \rightarrow Ag$ bằng :

$$\frac{107,89}{96.500} \times 1000 = 1,118 \text{ mg/C}.$$

1.2. Các quá trình hóa học xảy ra khi điện phân

Khi cho dòng điện một chiều đi qua dung dịch, các chất oxi hóa (ion H^+ và ion kim loại) bị khử trên catôt và các chất khử bị oxi hóa trên anôt.

Do đó các quá trình hóa học chủ yếu xảy ra khi điện phân thực chất là các phản ứng oxi hóa khử.

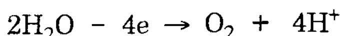
Thí dụ, quá trình điện phân dung dịch nước của $CuSO_4$ dùng trong phân tích điện khối lượng được mô tả như sau :

Trong dung dịch cation Cu^{2+} được chuyển tới catôt, tại đó đồng tách ra :



$$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$$

Còn ở anôt có oxi thoát ra do H_2O bị oxi hóa.



$$2H_2O - 4e \rightarrow O_2 + 4H^+$$

Trong dung dịch còn ion H^+ và SO_4^{2-} tạo thành H_2SO_4.

Sở dĩ khí O_2 tạo thành trên anôt, vì H_2O bị oxi hóa dễ dàng hơn các ion SO_4^{2-}.

Trong trường hợp khi ion H^+ dễ bị khử hơn các cation kim loại thì khí H_2 tách ra ở catôt. Thí dụ khi điện phân dung dịch Na_2SO_4 thì ở catôt tách ra khí H_2 còn ở anôt tách ra khí O_2.

Trong điều kiện thích hợp, Pb^{2+} bị oxi hóa ở anôt thành Pb(IV), Mn^{2+} thành Mn(IV) v.v. Thí dụ điện phân dung dịch nước có chứa Cu^{2+} và Pb^{2+} thì đồng kim loại sẽ tách ra trên catôt.



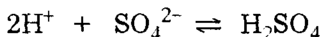
$$Cu^{2+} + 2e = Cu\downarrow$$

và PbO_2 được tạo thành ở anôt :



$$Pb^{2+} - 2e + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + 4H^+$$

và axit sunfuric sẽ được hình thành trong dung dịch



$$2H^+ + SO_4^{2-} \rightleftharpoons H_2SO_4$$

1.3. Các phương pháp điện phân

Có hai phương pháp điện phân

* Phương pháp điện phân có dòng từ ngoài vào.

* Phương pháp điện phân không có dòng từ ngoài vào mà dòng một chiều được sinh ra khi nhúng một cặp ganvani vào dung dịch phân tích. Phương pháp này được gọi là phương pháp nội điện phân.

1.3.1. Phương pháp phân tích điện khối lượng có dòng từ ngoài được dùng để xác định thành phần của dung dịch có chứa một lượng lớn chất cần xác định.

Nhưng để tiến hành xác định bằng phương pháp này cần phải có những thiết bị đặc biệt (nguồn điện một chiều, dụng cụ để đo và điều chỉnh sự điện phân v.v.).

Sự điện phân một chất điện li cho trước bắt đầu xảy ra tại một điện áp xác định gọi là thế phân hủy. Để sự điện phân xảy

ra nhanh, cần tiến hành điện phân ở điện áp cao hơn thế phân hủy. Khi đó một phần điện năng bị biến thành nhiệt.

Nếu dung dịch phân tích chứa một số cấu tử có thế phân hủy khác nhau thì có thể tách chúng ra khỏi hỗn hợp theo một thứ tự xác định bằng cách điều chỉnh một cách nghiêm ngặt điện áp đặt vào (ngoài ra còn một số điều kiện khác như pH, thành phần chất điện li, nhiệt độ v.v.). Khi đó những kim loại nào có thế phân hủy nhỏ nhất sẽ được tách ra trước.

Phương pháp phân tích này có những ưu và nhược điểm sau :

Ưu điểm : Phương pháp phân tích điện khối lượng đơn giản, tiện lợi và khá chính xác. Việc xác định được tiến hành nhanh, không cần phải đưa vào dung dịch những chất lạ. Vì mỗi nguyên tố được kết tủa bằng cách điện phân tại một điện áp phân hủy xác định, nên bằng cách chọn và điều chỉnh thế điện cực có thể dùng phương pháp điện phân để tách nhiều nguyên tố.

* Nhược điểm : Một trong những nhược điểm chủ yếu của phương pháp phân tích điện khối lượng là không phải trong tất cả mọi trường hợp đều có thể kết tủa định lượng được chất cần xác định. Nhiều nguyên tố không thể xác định được bằng phương pháp điện phân, nếu trong hỗn hợp phân tích có hai hoặc một số nguyên tố có tính chất điện hóa gần giống nhau thì xảy ra sự kết tủa đồng thời chúng trên điện cực gây khó khăn cho việc phân tích. Tuy nhiên, thường có thể chọn được chất điện li thích hợp hoặc điện cực tương ứng để cấu tử cần xác định kết tủa được một cách định lượng.

Trong phân tích điện phân, người ta thường dùng các acquy chì hoặc acquy kiềm làm nguồn một chiều. Để chỉnh lưu dòng xoay chiều thành dòng một chiều, người ta dùng máy nắn dòng. Cường độ dòng qua dung dịch được đo bằng ampe kế mắc nối tiếp trong mạch.

Để tăng nhanh quá trình điện phân có thể đun nóng hay khuấy dung dịch bằng cách sục không khí hoặc nitơ chạy qua dung dịch hay bằng các loại máy khuấy khác nhau.

Trong phân tích điện khối lượng, người ta thường dùng các điện cực platin. Để tăng tốc độ điện phân người ta thường làm cho bề mặt của điện cực càng lớn càng tốt, vì vậy các cực là các lưới hình trụ đặt lồng vào nhau.

1.3.2. Phương pháp nội điện phân

Nếu nhúng hai bản điện cực vào dung dịch phân tích, một bản làm bằng platin, còn bản kia bằng kim loại nào đó âm điện hơn kim loại cần xác định, nối hai cực bằng một dây dẫn thì trong mạch bắt đầu có một dòng điện. Các ion kim loại có trong dung dịch sẽ phóng điện trên catôt (platin) tạo thành kết tủa kim loại. Quá trình được bắt đầu bằng sự kết tủa kim loại dương điện hơn trong số các kim loại có trong dung dịch.

Khi trong dung dịch có cation của một số kim loại, bằng cách chọn anôt thích hợp (nhôm, kẽm, cadimi, sắt, chì) có thể tách được chính xác một số kim loại khỏi nhau.

Thí dụ, có thể tách đồng khỏi kẽm trong môi trường trung tính bằng cách dùng niken làm anôt, vì trong môi trường này $E_{Zn} < E_{Ni} < E_{Cu}$ hoặc trong môi trường amoniac có amoni tactrat thì dùng nhôm làm anôt, vì trong trường hợp này $E_{Zn} < E_{Al} < E_{Cu}$.

Các dụng cụ để phân tích bằng phương pháp nội điện phân có thể có cơ cấu khác nhau, có loại cả hai cực được nhúng trực tiếp vào dung dịch phân tích, có loại có một màng xốp dùng để ngăn cách khoảng không gian anôt khỏi khoảng không gian catôt. Khoảng không gian catôt chứa đầy dung dịch phân tích, còn khoảng anôt chứa đầy dung dịch chất điện li thích hợp nào đó.

Phương pháp nội điện phân được sử dụng chủ yếu khi phân

tích các kim loại màu, đặc biệt để xác định những lượng nhỏ các tạp chất.

So với phương pháp điện phân có dòng từ ngoài, phương pháp nội điện phân có ưu điểm sau.

– Máy móc đơn giản, không cần dùng nguồn một chiều.

– Có thể tách được các cation mà dùng phương pháp điện phân có dòng từ ngoài không tách nổi vì thế oxi hóa của chúng rất gần nhau bằng cách chọn anôt thích hợp, dùng những muối khác nhau (muối đơn giản hay muối phức) và điều chỉnh môi trường.

– Khi nội điện phân, dòng điện yếu và rất đều nên có thể tách được những lượng kim loại rất nhỏ, kim loại kết tủa trên catôt một lớp mịn, đều và chắc.

– Ngoài quá trình hòa tan anôt, không có quá trình oxi hóa khử nào khác nên quá trình điện phân xảy ra rất đơn giản.

1.4. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình điện phân

1.4.1. Thế phân hủy (thế phân tích)

Khi cho dòng điện một chiều đi qua dung dịch, các sản phẩm điện phân tách ra ở các điện cực, các sản phẩm này cùng với các ion tạo thành các cặp oxi hóa khử. Các cặp này nối với nhau qua dây dẫn nên chúng tạo thành một pin có thế hiệu riêng. Chiều của dòng điện này ngược với chiều của dòng điện từ ngoài vào. Thế này gọi là thế phân cực, hiện tượng này gọi là sự phân cực điện hóa.

Sự phân cực điện hóa không phụ thuộc vào mật độ dòng điện. Nó sinh ra khi các sản phẩm điện phân ở điện cực khác với bản thân vật liệu làm điện cực và cũng do sự thay đổi nồng độ của chất điện phân, có thể làm triệt tiêu thế phân cực bằng cách thêm vào dung dịch điện phân các chất khử là những chất có khả năng liên kết hoặc tách các sản phẩm điện phân.

Như vậy muốn cho sự điện phân xảy ra thì phải tiến hành điện phân ở điện áp lớn hơn thế phân cực. Hiệu thế nhỏ nhất cần lập giữa hai điện cực để có sự điện phân một chất điện giải được liên tục gọi là thế phân hủy (hay thế phân tích). Như vậy thế phân tích nhỏ nhất phải bằng thế phân cực. Do đó.

$$E_p = E_a - E_c$$

Ví dụ, khi điện phân dung dịch $CdSO_4$ 1M có pH = 0 thì :

$$E_c = E_{Cd^{2+}/Cd} = -0,4\ (V)\ ;\ E_a = E^o_{O_2 + 4H^+/2H_2O} = +1,23(V)$$

Nên $\quad E_p = 1,23 - (-0,4) = +1,63\ (V)$

Ta có thể tính được điện áp tối thiểu cần đặt vào hai điện cực để tách hoàn toàn kim loại lên catôt. Ví dụ, điện phân dung dịch $CdSO_4$, kim loại Cd coi như đã kết tủa hết khi nồng độ Cd^{2+} còn lại trong dung dịch $\leqslant 10^{-6}$M. Khi đó $E_c = -0,4 + \dfrac{0,059}{2}\lg 10^{-6} = -0,57$ (V) còn $E_a = E^o_{O_2 + 4H^+/2H_2O} + 2H_2O = +1,23(V)$ thay đổi rất ít, do đó :

$$E_p = 1,23 -(-0,57) = 1,8\ (V)$$

Như vậy muốn kết tủa hoàn toàn Cd lên catôt, ta phải đặt lên hai điện cực một điện áp > 1,80 (V).

Nếu trong dung dịch hỗn hợp có hai kim loại mà có E_p khác nhau $\geqslant$ 0,2 V thì có thể tách lần lượt các kim loại. Thí dụ, điện phân dung dịch hỗn hợp Ag_2SO_4 0,1M + $CdSO_4$ 0,1M ở pH = 0.

Ta có : $E_{c(Ag)} = 0,80 + 0,059\lg 2.10^{-1}$ (với $E^o_{Ag^+/Ag} = 0,80V$)

$$= 0,76\ (V)$$

Vậy $\quad E_{p(Ag)} = 1,23 - 0,76 = 0,47\ (V)$

Còn $E_{c(Cd)} = -0,4\ (V) + \dfrac{0,059}{2}\lg 10^{-1}$ (với $E^o_{Cd^{2+}/Cd} = -0,4V$)

$$= -0,37\ (V)$$

vậy $E_{p(Cd)} = 1,23 - (-0,37) = 1,60$ (V)

Lúc Ag tách ra hoàn toàn thì

$$E_c = 0,80 + 0,059 \lg 10^{-6} = 0,45 \text{ (V)}$$

và $E_{p(Ag)} = 1,23 - 0,45 = 0,78$ (V)

Khi ấy $E_{p(Ag)} = 0,78 \text{ V} < E_{p(Cd)} = 1,60$ (V)

Nên Cd vẫn chưa tách ra (Cd chỉ bắt đầu tách ra khi Ep = 1,60 V). Vậy phải đặt điện áp vào 2 điện cực trong khoảng chừng 0,8 (V) < E < 1,6 (V) thì có thể tách Ag ra khỏi Cd trong hỗn hợp trên.

1.4.2. Ảnh hưởng của chất tạo phức

Thế oxi hóa của từng cặp không những phụ thuộc vào bản chất của chúng, mà còn phụ thuộc vào nồng độ của chúng trong dung dịch. Nếu ta thay đổi nồng độ của ion bằng cách chuyển nó thành một phức nào đó thì có thể thay đổi thứ tự tách chúng khi điện phân.

Thí dụ, khi điện phân dung dịch hỗn hợp $CdSO_4$ và $CuSO_4$ thì Cu sẽ tách ra trước (tính toán như trên). Nhưng nếu thêm vào dung dịch một lượng lớn KCN thì chúng sẽ tạo thành phức $Cd(CN)_4^{2-}$ ($K = 7,7.10^{-18}$) và $Cu(CN)_4^{3-}$ ($K = 5.10^{-34}$). Dựa vào các giá trị hằng số trên ta sẽ tính được $[Cd^{2+}]$ và $[Cu^{2+}]$.

Phức $Cu(CN)_4^{3-}$ rất bền nên trường hợp này Cd sẽ được tách ra trước.

1.4.3. Ảnh hưởng của sự thoát hidro

Trong dung dịch nước chất điện li có ion H^+. Nếu thế cần thiết để tách kim loại lớn hơn thế tách H_2 thì khi đó ở catot ion H^+ sẽ bị khử thành H_2 thoát ra chứ không phải cation kim loại.

Để ngăn H_2 thoát ra ở catôt có thể :

- Làm giảm nồng độ ion H^+ trong dung dịch.

– Tiến hành điện phân bằng catôt là Hg^O (vì quá thế của hidro trên điện cực Hg^O rất lớn (−1V), điện phân bằng điện cực Hg^O còn có lợi nữa là kim loại tách ra sẽ tạo với Hg^O thành hỗn hống nên bị oxi hóa ít hơn kim loại ở dạng nguyên chất. Do đó dùng điện cực Hg^O có thể tách được cả các kim loại kiềm, kiềm thổ, magie, nhôm ... (khi nồng độ H^+ bé).

– Sử dụng các chất chống phân cực, ví dụ ion NO_3^- là chất chống phân cực catôt khi điện phân Cu^{2+}. Khi đó NO_3^- bị khử trước ion H^+ :

$NO_3^- + 10H^+ + 8e \rightleftharpoons NH_4^+ + 3H_2O$, sản phẩm khử là ion NH_4^+ vô hại cho quá trình điện phân.

1.4.4. Ảnh hưởng của mật độ dòng điện (mđdđ) khi điện phân

Mđdđ ở catôt được tính bằng tỉ số cường độ dòng điện I (tính bằng ampe A) với bề mặt điện cực (tính bằng cm^2) ; đơn vị của mđdđ là A/cm^2.

Khi điện phân, mđdđ càng lớn thì sự điện phân xảy ra càng nhanh. Song mđdđ quá lớn thì kết tủa kim loại sẽ xốp, không bám chắc vào điện cực, làm cho kim loại dễ rời khỏi điện cực, đồng thời do xốp, kim loại tiếp xúc nhiều với không khí nên dễ bị oxi hóa. Mđdđ lớn thì số ion kim loại phóng điện trong một đơn vị thời gian lớn hơn số ion kim loại có thể chuyển từ dung dịch đến catôt (bằng khuếch tán), do đó nồng độ cation ở gần catôt giảm tới mức là ion H^+ có thể bị khử tạo thành bọt H_2 làm cho lớp kim loại có những lỗ nhỏ và kim loại bám không chắc vào điện cực.

– Ngược lại nếu điện phân với dòng điện có mđdđ nhỏ thì ion kim loại bị khử từ từ, bám chắc lên điện cực, nhưng thời gian điện phân lâu.

Để quá trình phân tích bằng điện phân thu được kết quả tốt nên :

– Tiến hành điện phân với dòng điện có mđdđ trung bình (0,001 – 0,01 A/cm^2).

– Khuấy đều dung dịch (hay đun nóng) chất điện phân để tăng tốc độ khuếch tán của các ion kim loại tới bề mặt điện cực.

– Tạo điều kiện để kim loại phóng điện từ từ. Trong đa số trường hợp, điện phân các dung dịch muối đơn giản sự khử cation kim loại xảy ra với tốc độ rất lớn, nhưng điện phân các muối phức thì sự khử xảy ra với tốc độ hạn chế rất nhiều tùy thuộc vào độ bền của phức. Chẳng hạn để điện phân 0,3g Cu từ dung dịch phức amiacat cần 13 – 20 phút nhưng từ dung dịch phức xianua cần tới 25 – 30 phút.

2. CHUẨN ĐỘ ĐIỆN DẪN

Độ dẫn điện của dung dịch phụ thuộc vào bản chất của chất điện li, nhiệt độ của dung dịch và nồng độ chất tan. Độ dẫn điện tăng khi nhiệt độ tăng. Tại một nhiệt độ xác định, độ dẫn điện riêng của các dung dịch loãng gần như tỷ lệ thuận với nồng độ chất điện li, điều này cho phép ta sử dụng việc đo độ dẫn điện trong phân tích chuẩn độ để xác định một số chất. Phép chuẩn độ này sử dụng bị hạn chế nhiều, vì độ dẫn điện không những chỉ phụ thuộc vào nồng độ chất cần xác định mà còn vào cả nồng độ của các ion khác có mặt trong dung dịch.

2.1. Cách xác định điểm tương đương trong phương pháp chuẩn độ điện dẫn

Khi chuẩn độ chất cần xác định A bằng dung dịch chuẩn B bằng phương pháp chuẩn độ điện dẫn, điểm tương đương được xác định theo sự thay đổi đột ngột độ dẫn điện của dung dịch phân tích. Chẳng hạn khi A tác dụng với B, tạo thành hợp chất không tan hay phân li yếu thì trong quá trình chuẩn độ độ dẫn điện của dung dịch giảm dần. Khi cho dư thuốc thử, độ dẫn điện tăng lên. Đó là dấu hiệu để kết thúc chuẩn độ. Đường chuẩn độ sẽ có cực

tiểu tại điểm tương đương. Như vậy điều kiện nhất thiết phải có để sử dụng phương pháp chuẩn độ điện dẫn là sự biến đổi rõ rệt độ dẫn điện của dung dịch khi đạt đến điểm tương đương.

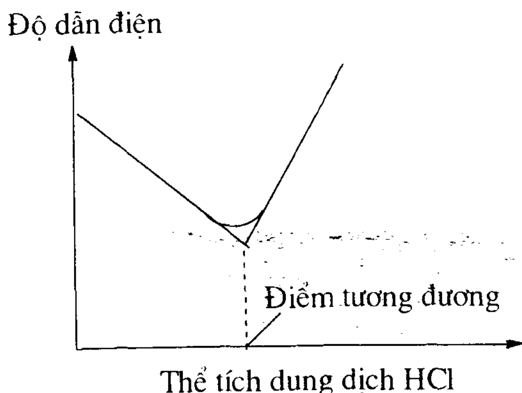
Dùng chuẩn độ điện dẫn ta có thể chuẩn độ được cả những dung dịch có màu và dung dịch bị đục mà không chuẩn độ được bằng phương pháp thông thường.

2.2. Các dạng đường chuẩn độ điện dẫn

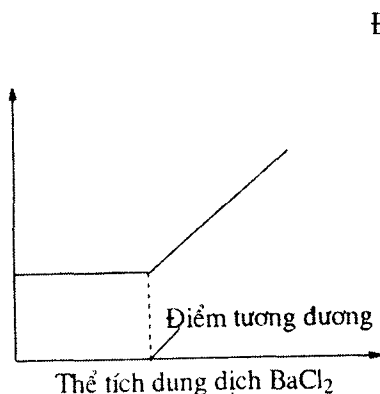
Đường chuẩn độ điện dẫn được biểu diễn trên hệ trục tọa độ vuông góc, trục hoành đặt thể tích dung dịch chuẩn thêm vào, còn trục tung ghi các giá trị độ dẫn tương ứng.

Dạng của đường chuẩn độ phụ thuộc vào loại phản ứng chuẩn độ và sự biến đổi độ dẫn phụ thuộc vào bản chất và nồng độ của các ion trong dung dịch.

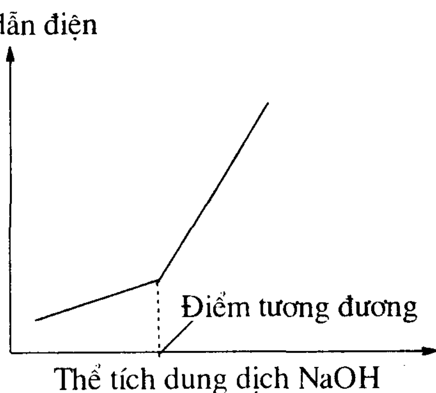
Thí dụ, đường chuẩn độ điện dẫn dung dịch NaOH bằng dung dịch HCl có dạng đường đặc trưng trên hình 1.1, nhưng chuẩn độ điện dẫn $AgNO_3$ bằng dung dịch $BaCl_2$ ta có hình 1.2 ; còn chuẩn độ axit yếu bằng bazơ mạnh hay chuẩn độ bazơ yếu bằng axit mạnh đường chuẩn độ được biểu diễn như hình 1.3.



Hình 1.1. Đường chuẩn độ điện dẫn NaOH bằng dung dịch HCl



Hình 1.2. Đường chuẩn độ điện dẫn $AgNO_3$ bằng dung dịch $BaCl_2$



Hình 1.3. Đường chuẩn độ điện dẫn axit yếu bằng bazơ mạnh

3. CHUẨN ĐỘ CAO TẦN

Phương pháp chuẩn độ điện dẫn có nhược điểm là thường có sự phân cực các điện cực, nên làm biến đổi độ dẫn của chúng, hoặc do sự kết tủa của các phân tử chất rắn khi chuẩn độ theo phương pháp chuẩn độ kết tủa gây nên. Để khắc phục nhược điểm này người ta dùng phương pháp chuẩn độ cao tần.

Trong phương pháp chuẩn độ điện dẫn, các cực được nhúng vào dung dịch phân tích. Trong chuẩn độ cao tần, các cực để ngoài dung dịch phân tích và được đặt áp sát vào thành của bình chuẩn độ và tần số của dòng điện được tăng lên tới vài mêgahec.

Dạng của các đường chuẩn độ cao tần cũng phụ thuộc vào các yếu tố có ảnh hưởng đến độ dẫn điện như : nhiệt độ, nồng độ chất điện li, linh độ (bản chất) của các ion v.v.

Việc chuẩn độ cao tần chỉ cần dùng các điện cực bằng kim loại đặt bên ngoài bình đo, không đòi hỏi phải dùng điện cực bằng platin, nên rất có lợi, đặc biệt trong những trường hợp khi vì những nguyên nhân nào đó không thể nhúng các điện cực trực tiếp vào dung dịch phân tích.

Phương pháp chuẩn độ cao tần được sử dụng rộng rãi để chuẩn độ các axit, bazơ, hỗn hợp các axit, bazơ, trong các dung môi khác nước.

Khi chuẩn độ cao tần, người ta sử dụng các loại bình đo có cấu tạo khác nhau. Dạng bình đo đơn giản nhất là dạng hình tụ điện, đó là bình thủy tinh có các bản kim loại (các cực) ôm chặt vào thành bình. Trong các loại bình cảm ứng, bình thủy tinh được lồng khít vào bên trong một ống cảm ứng.

4. CHUẨN ĐỘ ĐIỆN THẾ

Phương pháp chuẩn độ điện thế dựa trên việc đo thế của điện cực được nhúng vào dung dịch. Giá trị thế đo được phụ thuộc vào nồng độ của các ion tương ứng trong dung dịch. Thí dụ, thế của cực bạc nhúng vào trong dung dịch muối bạc biến đổi cùng với sự biến đổi nồng độ ion Ag^+ trong dung dịch. Do đó bằng cách đo thế của điện cực nhúng vào dung dịch một muối đã cho chưa biết nồng độ, có thể xác định được hàm lượng của ion tương ứng trong dung dịch.

Để đo thế ta dùng hai điện cực : cực chỉ thị và cực so sánh :

* Điện cực, dựa vào thế của nó có thể suy ra nồng độ của ion cần xác định trong dung dịch gọi là cực chỉ thị.

* Thế của cực chỉ thị được xác định bằng cách so với thế của một cực khác gọi là cực so sánh. Cực so sánh là cực mà thế của nó không thay đổi khi thay đổi nồng độ ion cần xác định. Điện cực so sánh thường dùng là điện cực hidro tiêu chuẩn

(có thế được qui ước bằng 0), trong thực tế người ta hay dùng điện cực calomen làm điện cực so sánh.

Khi muốn đo thế của điện cực (thí dụ, cực bạc), ta nối nó với cực so sánh (cực calomen, cực hidro v.v.) và mắc nguyên tố đó vào sơ đồ để đo thế (điện thế kế, von kế điện tử). Trong khi đo thế, cường độ dòng được giữ đủ nhỏ (từ 10^{-6} đến 10^{-14} A).

Thế của điện cực là hàm số của hoạt độ chất. Thí dụ, thế của cực bạc trong dung dịch chứa ion bạc được biểu thị bằng phương trình :

$$E = E^{o} + 0{,}059 \lg a_{Ag+}$$

Ở đây, E^{o} = 0,7995 (V) là thế tiêu chuẩn của cặp Ag^{+}/Ag^{o}.

Vì vậy, hoạt độ của ion bạc (cũng như hoạt độ của các ion khác) có thể xác định được bằng thế E. Để xác định nồng độ của ion Ag^{+} (C^{+}_{Ag}) cần biết hệ số hoạt độ (f_{Ag+}).

$$C_{Ag+} = \frac{a_{Ag^{+}}}{f_{Ag^{+}}}$$

4.1. Xác định điểm tương đương theo thế của cực chỉ thị

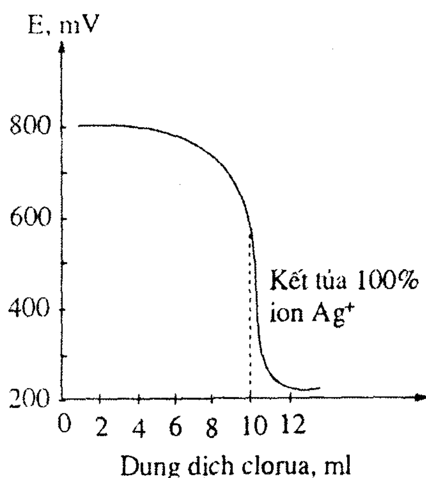
Sự phụ thuộc thế của cực chỉ thị vào nồng độ dung dịch được dùng để xác định điểm tương đương khi chuẩn độ. Tại điểm tương đương khi nồng độ của ion cần xác định giảm mạnh và thực tế trở thành không đáng kể thì sự thay đổi đột ngột thế xảy ra có thể ghi được bằng điện thế kế nhạy.

Thí dụ, nếu nhúng cực chỉ thị bạc và một cực so sánh vào dung dịch chứa ion Ag^{+} thì cực bạc sẽ tích điện dương. Khi chuẩn độ dung dịch chứa ion Ag^{+} bằng dung dịch chuẩn NaCl, nồng độ Ag^{+} giảm đi, thế của cực chỉ thị thay đổi, trong khi thế của cực so sánh không đổi. Do đó, trong quá trình chuẩn độ, nồng độ ion Ag^{+} giảm dần, thế cực chỉ thị biến đổi từ từ. Gần điểm

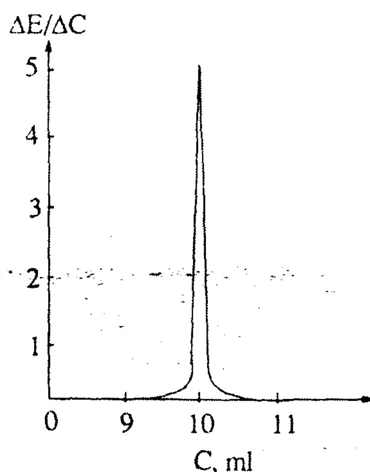
tương đương, nồng độ ion Ag^+ có sự thay đổi mạnh, kèm theo sự biến đổi đột ngột thế của cực chỉ thị, đó là dấu hiệu kết thúc sự chuẩn độ. Phương pháp chuẩn độ điện thế được sử dụng trong các phương pháp trung hòa, oxi hóa khử, kết tủa và tạo phức.

4.2. Đường cong chuẩn độ điện thế

Nếu biểu diễn sự biến thiên thế của cực chỉ thị (biểu diễn trên trục tung) theo thể tích của dung dịch chuẩn thêm vào (ghi trên trục hoành) thì ta sẽ được đường cong chuẩn độ điện thế. Thí dụ đường chuẩn độ điện thế dung dịch $AgNO_3$ bằng dung dịch chuẩn NaCl có dạng như hình 1.4. Nếu trên trục ta không ghi giá trị thế mà ghi các giá trị $\Delta E/\Delta V$ tức là đại lượng biến thiên của thế khi thêm vào 1 ml dung dịch clorua thì sẽ nhận được đường cong, trên đó vị trí của điểm tương đương còn rõ ràng hơn nhiều (hình 1.5).



Hình 1.4. Đường chuẩn độ điện thế $AgNO_3$ bằng NaCl



Hình 1.5. Đường vi phân chuẩn độ điện thế $AgNO_3$ bằng dung dịch NaCl

Phương pháp chuẩn độ điện thế không những chỉ ứng dụng rất tốt đối với sự chuẩn độ các dung dịch có thể dùng các chất chỉ thị mà còn cả đối với việc chuẩn độ các dung dịch có màu, các dung dịch bị đục mà không thể áp dụng các phương pháp dùng chất chỉ thị. Chuẩn độ điện thế được sử dụng rộng rãi để xác định các axit, bazơ yếu và rất yếu, các hỗn hợp axit hoặc bazơ, các hỗn hợp chất oxi hóa hoặc chất khử trong các môi trường khác nước. Phương pháp đo thế cũng được dùng để xác định pH của các dung dịch cần nghiên cứu.

4.3. Xác định pH

Thế của cực chỉ thị có mối liên hệ hàm số với nồng độ của ion hidro. Cực chỉ thị hidro được chuẩn bị bằng cách nhúng một bản platin phủ muội platin vào dung dịch axit bão hòa khí hidro, tham gia cân bằng với ion hidro có :

$$K = \frac{a_{H^+}}{a_H} \text{ hay } K = \frac{[H^+]}{[H]}$$

Trong đó : $[H^+]$ – nồng độ ion hidro trong dung dịch

$[H]$ – nồng độ khí hidro trong palatin khi áp suất không đổi

$$E_H = E^o + 0{,}059\lg [H^+].$$

Vì thế của cực hidro tiêu chuẩn (E^o) bằng không, nên thế của cực hidro được biểu diễn bằng công thức.

$$E_H = 0{,}059\lg a_{H^+} \text{ hay } E_H = 0{,}059 \lg [H^+]$$

Khi dùng điện cực so sánh là điện cực calomen, thế của nó đã biết (E_{Cal}), thì giá trị thế (E_x) của dung dịch cần đo được tính theo công thức :

$$E_x = E_{Cal} - E_H \text{ hoặc } -E_H = E_x - E_{Cal}$$

vì $E_H = 0{,}059 \lg [H^+]$ nên $-\lg [H^+] = pH = \dfrac{E_x - E_{Cal}}{0{,}059}$

Để xác định pH, người ta hay dùng máy đo pH (pH kế) khi đo được chuẩn hóa theo các dung dịch đệm có pH đã biết chính xác.

5. PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH CỰC PHỔ

Phương pháp này dựa trên việc ứng dụng sự phân cực nồng độ, sinh ra trong quá trình điện phân trên điện cực có bề mặt nhỏ. Dựa vào đường cong biểu diễn sự phụ thuộc của sự biến đổi cường độ dòng trong quá trình điện phân vào thế đặt vào, có thể xác định định tính và định lượng chất cần phân tích với độ chính xác khá cao. Đường biểu diễn cường độ dòng tại thời điểm xảy ra sự khử ion cần phân tích bị gãy đột ngột ở phía trên, tạo nên đường gọi là sóng cực phổ. Dựa vào vị trí của sóng đó, có thể xác định thành phần định tính của chất điện li, dựa vào chiều cao của sóng có thể xác định được hàm lượng của ion bị khử.

Phương pháp cực phổ do Hayropxki (Tiệp Khắc) phát minh năm 1922. Phương pháp này có khả năng xác định hỗn hợp các kim loại chứa trong các mẫu kỹ thuật với hàm lượng khoảng 0,001% với độ chính xác trung bình đến 1%.

5.1. Cơ sở của phương pháp cực phổ

Nếu đặt một hiệu thế vào hai cực nhúng vào dung dịch chất điện li và tăng dần thế hiệu đó, thì ban đầu dòng điện chạy qua dung dịch hầu như không đổi. Khi hiệu thế tăng đến một giá trị đủ để phân hủy chất điện li thì cường độ dòng sẽ tăng lên một cách đột ngột. Giá trị thế hiệu đó gọi là thế phân hủy.

Nếu dùng một trong hai cực có bề mặt nhỏ (thường dùng catôt giọt thủy ngân) còn cực kia có bề mặt lớn, thì khi cho dòng một chiều qua dung dịch, ở cực có bề mặt nhỏ xảy ra sự biến thiên nồng độ (do chất điện li bị phân hủy) ; vì bề mặt điện cực quá nhỏ nên mật độ dòng trên điện cực lớn.

Cùng với sự tăng thế hiệu giữa hai cực, cường độ dòng chạy qua dung dịch và mật độ dòng trên cực nhỏ tăng lên, thì ion bị khử ở vùng sát với bề mặt cực nhỏ tăng lên nên làm giảm nồng độ của ion bị khử ở đó xuống. Tiếp tục tăng thế hiệu giữa hai cực lên thì sự tăng mật độ dòng trên điện cực nhỏ dẫn tới kết quả là đến một lúc tất cả các ion được chuyển đến catot đều bị phóng điện. Sự bổ sung các ion từ dung dịch cho lớp sát điện cực xảy ra chậm hơn quá trình phóng điện trên bề mặt điện cực. Khi đó sự tăng tiếp hiệu điện thế giữa hai cực sẽ không gây ra được sự tăng đáng kể cường độ dòng điện chạy qua dung dịch.

5.2. Dòng khuếch tán

Cân bằng động được thiết lập khi lượng ion bị khử bằng lượng ion được khuếch tán tới catôt giọt thủy ngân, khi đó cường độ dòng trở nên không đổi. Cường độ dòng đạt được không đổi khi tất cả các ion của chất phân tích được đưa đến lớp sát cực bằng sự khuếch tán đều bị phóng điện hết được gọi là dòng giới hạn hay dòng khuếch tán.

Tốc độ khuếch tán chất từ chỗ dung dịch có nồng độ cao hơn vào chỗ dung dịch có nồng độ nhỏ hơn tỷ lệ thuận với hiệu nồng độ trong dung dịch và lớp sát bề mặt điện cực. Do đó dòng khuếch tán tỉ lệ thuận với nồng độ ion cần xác định trong dung dịch (nồng độ của ion ở bề mặt catôt gần bằng không khi đạt tới giá trị giới hạn).

5.3. Phương trình Incôvich

Sự phụ thuộc cường độ dòng khuếch tán vào nồng độ được biểu diễn bằng phương trình do Incôvich thiết lập.

$$I = 605n\ D^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C$$

Trong đó :

I – cường độ dòng điện, microampe (10^{-6}A)

n – số electron mà ion nhận khi nó bị khử

D – hệ số khuếch tán của ion (cm^2sec^{-1})

m – khối lượng thủy ngân chảy ra khỏi mao quản trong 1 giây (mg)

t – chu kỳ rơi giọt thủy ngân (sec)

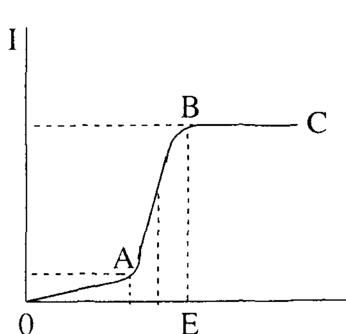
C – nồng độ ion cần xác định (mol/l)

Nếu tiến hành phân tích cực phổ một loại ion nào đó thì n và D là những đại lượng không đổi, trong trường hợp ta làm việc với cùng một mao quản và một tốc độ chảy của thủy ngân thì tích $m^{2/3}t^{1/6}$ cũng là một đại lượng không đổi. Khi đó I = KC.

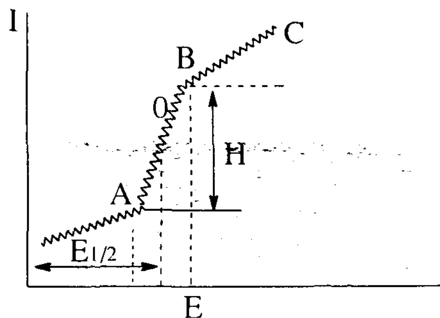
5.4. Đường cực phổ

Đường cực phổ là đường biểu diễn sự phụ thuộc của giá trị cường độ dòng chạy qua dung dịch (biểu diễn trên trục tung) vào hiệu thế giữa hai cực (biểu diễn trên trục hoành) có dạng như trên hình 1.6 và 1.7.

Trên đường cực phổ từ O đến A, sự điện phân không xảy ra. Tương ứng với điều đó cùng với sự tăng thế, sự biến đổi của cường độ dòng chạy trong mạch thực tế cũng không xảy ra. Cường độ dòng chạy trong mạch rất nhỏ. Dòng trong khoảng thế



Hình 1.6. Đường von-ampe



Hình 1.7. Xác định thế nửa sóng và chiều cao sóng cực phổ
$E_{1/2}$ – thế nửa sóng ; H– chiều cao của sóng cực phổ

đó được sinh ra do sự tích điện giọt thủy ngân và sự khử tạp chất. Trên phần đường đó, thế phân hủy đối với chất phân tích chưa đạt tới.

Trên phần từ A đến B, một sự tăng không đáng kể của hiệu thế cũng gây ra một sự tăng đáng kể cường độ dòng chạy qua dung dịch. Phần đường cong này đặc trưng cho sự điện phân xảy ra bình thường kèm theo sự làm nghèo rất nhanh lớp ion chất phân tích sát bề mặt cực.

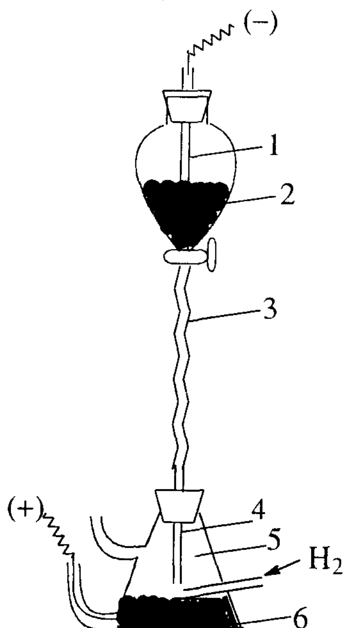
Phần từ B đến C đặc trưng cho quá trình khi tất cả các ion của chất phân tích có ở lớp sát bề mặt cực đều bị phóng điện. Tốc độ khuếch tán các ion chất phân tích từ dung dịch đến bề mặt cực nhỏ hơn tốc độ khử ion. Phần đường cong này đặc trưng cho sự không biến đổi dòng trong mạch khi tăng dần thế hiệu giữa hai cực.

Đường biểu diễn sự phụ thuộc cường độ dòng chạy qua dung dịch vào điện thế hai cực được gọi là đường von ampe hay sóng cực phổ. Sóng cực phổ phụ thuộc vào bản chất của ion cần phân tích và đặc trưng một cách định lượng cho chất phân tích. Chiều cao sóng H (hình 1.7) đặc trưng cho dòng giới hạn và vì vậy cho ta khả năng xác định nồng độ ion cần phân tích.

Nếu chia đôi khoảng cách từ điểm A đến điểm B từ điểm nhận được ứng với giá trị thế trên trục hoành được gọi là thế nửa sóng $E_{1/2}$, nó đặc trưng cho thế cần thiết để đạt được một nửa dòng giới hạn. Thế nửa sóng không phụ thuộc vào nồng độ của chất tan mà chỉ phụ thuộc vào bản chất của ion bị khử. Do đó thế nửa sóng được sử dụng để phân tích định tính các ion có mặt trong dung dịch.

5.5. Catôt giọt thủy ngân

Trong thực tế khi bề mặt của cực nhỏ (vi điện cực) được dùng làm catôt thường bị các sản phẩm khử phủ lên, làm thành phần hóa học của nó bị thay đổi và kết quả thu được không lặp



Hình 1.8. Sơ đồ catôt giọt thủy ngân đơn giản nhất

1. ống đựng thủy ngân và dây platin làm tiếp xúc ; 2. Bầu chứa thủy ngân nối với catôt giọt thủy ngân ; 3. ống dẫn bằng cao su nối bầu chứa thủy ngân với mao quản bằng thủy tinh ; 4. Mao quản thủy tinh qua đó giọt thủy ngân (catôt thủy ngân) chảy ra ; 5. Bình điện phân ; 6. Lớp thủy ngân được nối với dây tiếp xúc bằng platin (anôt thủy ngân) ; 7. ống ở nhánh để dẫn khí hidro hoặc nitơ vào để loại oxi.

lại. Kết quả chỉ lặp lại khi kích thước và bản chất của catôt được giữ không đổi ; đó là trường hợp lí tưởng. Qua nghiên cứu người ta thấy chỉ có catôt giọt thủy ngân mới đáp ứng được nhiều nhất những yêu cầu đối với vi điện cực dùng trong cực phổ. Cực đó được trình bày trên hình 1.8, thủy ngân được chảy ra từ một mao quản thành từng giọt với một tốc độ xác định.

Catôt cấu tạo như vậy nên bề mặt của catôt giọt thủy ngân nhỏ và thực tế không đổi về kích thước và thành phần vì thủy ngân chảy liên tục nên luôn luôn được đổi mới. Do đó thế khử của mỗi ion được giữ ở mức xác định. Sự tạo thành hỗn hống khi các cation kim loại bị khử trên bề mặt catôt giọt thủy ngân rơi xuống đáy bình điện phân và sự đổi mới bề mặt điện cực do sự chảy của thủy ngân và được thay thế bằng giọt khác làm cho những điều kiện tiến hành phân tích trên cực giọt gần với các điều kiện lí tưởng.

5.6. Nền cực phổ

Ở trên ta đã xét, trong quá trình phân tích cực phổ, các ion kim loại trong lớp sát điện cực được bổ sung do khuếch tán.

Nếu trong dung dịch phân tích chỉ có ion của muối cần phân tích thì sự chuyển dòng từ cực này đến cực kia được thực hiện bằng các ion của muối tan đó. Những ion đó dưới tác dụng của dòng điện, cation chuyển tới catôt và anion tới anôt. Tốc độ chuyển động của các ion dưới tác dụng của dòng điện phụ thuộc vào nhiều yếu tố như : hiệu thế giữa hai cực, bán kính và điện tích của ion phân tích, nồng độ của nó trong dung dịch ... Do đó sự vận chuyển của các ion dưới tác dụng của dòng điện sẽ làm sai lệch quá trình xác định cực phổ và gây trở ngại lớn cho quá trình phân tích.

Để làm giảm sự chuyển vận đó, người ta thêm vào dung dịch phân tích một muối khác mà sự phân hủy nó chỉ bắt đầu ở hiệu thế lớn hơn so với hiệu thế cần thiết đối với chất cần xác định, thì các cation của nền cũng chuyển động tới catôt, nhưng chúng không bị phóng điện tại thế đã được đặt vào. Vì vậy, phần ion của chất tham gia vào sự chuyển động bị giảm đi.

Nếu nồng độ muối thêm vào lớn so với nồng độ chất phân tích, thì thực tế tất cả dòng đều được vận chuyển bởi ion của muối được thêm vào. Trong trường hợp này, tốc độ chuyển động của các ion chất phân tích dưới tác dụng dòng điện gần như bằng không và có thể bỏ qua.

Muối trơ được thêm vào để loại trừ sự vận chuyển của ion chất phân tích dưới tác dụng của dòng điện gọi là nền cực phổ.

Để cho dòng điện một chiều chạy qua dung dịch không gây ra sự vận chuyển đáng kể của các ion chất phân tích thì nồng độ của nền phải lớn hơn từ 100 – 1000 lần nồng độ muối cần xác định. Do đó phương pháp cực phổ được ứng dụng rộng rãi để phân tích các tạp chất có hàm lượng không đáng kể trong dung dịch.

5.7. Phạm vi ứng dụng của phương pháp phân tích cực phổ

Dùng phương pháp phân tích cực phổ có thể xác định được các chất vô cơ cũng như hữu cơ, nếu chúng có thể bị khử hay bị oxi hóa trên bề mặt các cực khi có dòng điện một chiều đi qua. Do đó phân tích cực phổ được ứng dụng rộng rãi trong các phòng thí nghiệm hóa phân tích của các cơ sở nghiên cứu khoa học và của các nhà máy. Trong thời gian gần đây, phương pháp cực phổ sử dụng các vi điện cực rắn quay được sử dụng ngày càng nhiều. Tới nay có nhiều phương pháp phân tích cực phổ hiện đại xác định được những lượng rất nhỏ tới $10^{-9} - 10^{-10}$ như cực phổ sóng vuông, cực phổ xung vi phân, cực phổ von ampe hòa tan, cực phổ xúc tác ...

5.8. Quy trình của phương pháp phân tích cực phổ

Để phân tích một chất nào đó bằng phương pháp cực phổ, trước hết cần chuyển nó vào dung dịch. Sau đó tạo nên môi trường cần thiết và tách các chất ngăn cản sự xác định cực phổ.

Điều bất tiện nhất đối với phân tích cực phổ là trong dung dịch phân tích có các chất có thế khử gần với thế khử của nguyên tố cần xác định hoặc có thế thấp hơn oxi hòa tan trong dung dịch, chúng sẽ ngăn cản phép xác định. Để tách các chất ngăn cản, người ta sử dụng các phản ứng kết tủa, tạo phức, oxi hóa khử, tách bằng sắc kí ... Để tách oxi hòa tan là chất cũng bị khử trên catôt, người ta cho khí hidro hay nitơ qua dung dịch để đuổi oxi. Đối với các dung dịch kiềm người ta dùng chất khử là Na_2SO_3.

Việc chọn đúng chất làm nền cho cực phổ có ý nghĩa lớn. Việc này thường được giải quyết bằng thực nghiệm.

Dung dịch đã chuẩn bị để phân tích, đã tách các chất cản trở được cho vào bình điện phân. Đóng mạch dòng một chiều và tăng thế giữa 2 cực lên một cách từ từ và ghi sự biến đổi dòng

phụ thuộc vào điện thế. Dựa vào các dữ kiện thu được ta vẽ đường cực phổ.

5.9. Các phương pháp phân tích cực phổ

Để phân tích định lượng bằng phương pháp cực phổ, người ta dùng phương pháp đường chuẩn, phương pháp mẫu chuẩn và phương pháp thêm.

Khi sử dụng phương pháp đường chuẩn, người ta ghi các cực phổ đồ của các mẫu dung dịch chuẩn. Dựa vào chiều cao h và nồng độ C để vẽ đường chuẩn. Dựa vào chiều cao sóng cực phổ của mẫu phân tích (ghi trong điều kiện cùng với điều kiện khi ghi cực phổ các mẫu chuẩn) rồi ta xác định nồng độ của nó theo mẫu chuẩn.

Trong phương pháp mẫu chuẩn, người ta chỉ ghi cực phổ của một dung dịch chuẩn (C_{ch}) rồi xác định chiều cao của sóng cực phổ mẫu chuẩn (h_{ch}) sau đó ghi cực phổ mẫu phân tích (trong cùng điều kiện như ghi mẫu chuẩn) có nồng độ C_x và xác định chiều cao h_x của sóng cực phổ đó. Tính nồng độ của dung dịch phân tích bằng công thức :

$$\frac{C_x}{C_{ch}} = \frac{h_x}{h_{ch}} \rightarrow C_x = C_{ch}.h_x/h_{ch}$$

Để phân tích bằng phương pháp thêm, người ta rót vào bình điện phân một thể tích xác định dung dịch chất cần phân tích (C_x) và ghi sóng cực phổ của chất cần xác định trong điều kiện thích hợp, xác định được chiều cao sóng cực phổ h_x. Sau đó thêm vào dung dịch 1 – 3 ml dung dịch chuẩn chất cần phân tích và lại ghi phổ lần nữa, ta nhận được sóng tổng số có chiều cao h_{ts}. Nồng độ chất phân tích được tính theo công thức :

$$\frac{C_x}{C_{th}} = \frac{h_x}{h_{th}} \text{ với } h_{th} = h_{ts} - h_x$$

trong đó :

C_{th} – nồng độ chất chuẩn thêm vào bình điện phân

h_{th} – chiều cao sóng cực phổ của chất chuẩn thêm vào bình điện phân

6. PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ AMPE

Nguyên tắc của phương pháp

Bản chất của phương pháp này giống phương pháp cực phổ. Lấy dung dịch nghiên cứu vào bình điện phân có cực giọt thủy ngân và anot thủy ngân bề mặt lớn (là bình điện phân dùng trong cực phổ). Giữa hai cực được thiết lập một điện áp không đổi cần thiết cho sự khử trên catôt một ion kim loại. Tiến hành chuẩn độ và ghi số chỉ của điện kế. Trên cơ sở những kết quả của việc chuẩn độ, ta vẽ đường chuẩn độ ampe bằng cách đặt trên trục tung các giá trị số chỉ của điện kế, còn trên trục hoành ghi thể tích dung dịch chuẩn (ml). Dựa vào đường chuẩn độ để tìm điểm tương đương. Để chuẩn độ ampe, người ta dùng các thiết bị cực phổ.

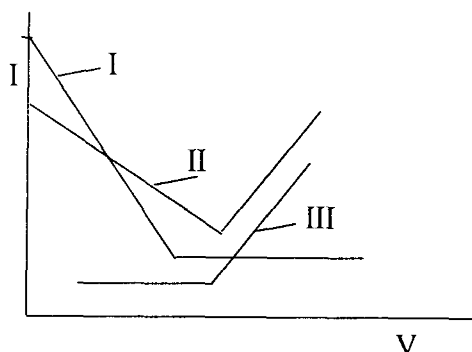
Dùng phương pháp chuẩn độ ampe có thể xác định được nhiều cation, anion và cả các chất hữu cơ nữa. Phương pháp chuẩn độ ampe có một số ưu điểm so với phương pháp cực phổ. Một trong những ưu điểm đó là bằng phương pháp chuẩn độ ampe có thể xác định được cả những chất không bị khử và không bị oxi hóa trên cực chỉ thị. Trong những trường hợp đó, người ta dùng chất để chuẩn độ là những chất bị khử hoặc bị oxi hóa.

Phương pháp chuẩn độ ampe được sử dụng rộng rãi trong thực tiễn phân tích. Nó được dùng để xác định những chất có nồng độ 10^{-3} – 10^{-4} mol/l và chuẩn độ được cả các dung dịch có màu hoặc bị đục.

Các đường chuẩn độ ampe có các dạng sau :

* Dạng đường thứ nhất xảy ra trong quá trình chuẩn độ dòng khuếch tán giảm dần xuống cùng với lượng thuốc thử thêm vào. Tại điểm tương đương dòng khuếch tán đạt cực tiểu, sau đó thêm thuốc thử tiếp thì dòng không đổi. Đường cong chuẩn độ có

dạng đường I, hình 1.9. Đường cong loại này được quan sát thấy khi chuẩn độ chất bị khử bằng thuốc thử không bị khử. Thí dụ, chuẩn độ chì bằng dung dịch sunfat, lúc đầu dòng khuếch tán khá cao. Khi chuẩn độ, dòng khuếch tán giảm xuống do phản ứng của ion Pb^{2+} với anion SO_4^{2-} tạo thành $PbSO_4$. Sau điểm tương đương, thêm dư dung dịch chuẩn sunfat không gây ra sự biến đổi cường độ dòng.



Hình 1.9. Dạng của các đường chuẩn độ ampe
1. Đường chuẩn độ theo sự giảm chiều cao sóng ; 2. Đường chuẩn độ theo sự giảm - tăng sóng ; 3. Đường chuẩn độ theo sự tăng sóng

Dạng đường thứ hai xảy ra khi chuẩn độ dòng khuếch tán giảm dần và đạt tới cực tiểu ở điểm tương đương, thêm dư thuốc thử thì dòng khuếch tán lại tăng lên. Đường cong chuẩn độ có dạng đường II hình 1.9.

Đường loại này được thấy khi chuẩn độ chất bị khử bằng thuốc thử cũng bị khử, thí dụ chuẩn độ ion chì bằng dicromat.

Dạng đường thứ ba xảy ra khi chuẩn độ dòng khuếch tán không đổi và nhỏ nhất cho đến khi thêm một lượng dư thuốc thử thì dòng khuếch tán tăng lên. Đường cong chuẩn độ có dạng đường III hình 1.9. Đường chuẩn độ loại này được thấy khi chuẩn độ chất không bị khử bằng thuốc thử bị khử, thí dụ chuẩn độ ion sunfat bằng chì nitrat.

Các điểm gãy trên các đường cong chuẩn độ ứng với điểm tương đương.

7. CHUẨN ĐỘ ĐIỆN LƯỢNG

Khi điện phân một dung dịch chất điện ly, nếu có một điện lượng là Q (culông) chạy qua dung dịch thì theo định luật Faraday lượng chất bị điện phân là :

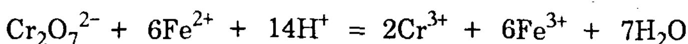
$$m = \frac{1}{96500} \times \frac{M}{n} \times Q$$

Lượng chất bị chuyển hóa khi điện phân tỷ lệ thuận với cường độ dòng và thời gian điện phân (Q = I . t). Vì vậy nếu đo được điện lượng bị tiêu tốn khi điện phân ta có thể suy ra được hàm lượng chất bị điện phân (chất oxi hóa hay chất khử) trong dung dịch phân tích.

Để dễ hiểu, ta xét một số thí dụ sau :

Thí dụ 1.

Chuẩn độ điện lượng chất oxi hóa (ví dụ dicromat) ta làm như sau. Lấy dung dịch phân tích dicromat vào bình điện phân, axit hóa bằng dung dịch axit sunfuric, thêm vào đó axit photphoric và dung dịch phèn sắt (III) amoni. Pha loãng hỗn hợp thu được bằng nước đến thể tích cần thiết, sục khí nitơ qua dung dịch để đuổi hết O_2 tan trong dung dịch rồi tiến hành điện phân. Khi điện phân các ion Fe(III) sẽ bị điện khử thành Fe(II). Ion Fe(II) mới được tạo thành sẽ khử ngay ion $Cr_2O_7^{2-}$ thành ion Cr(III).



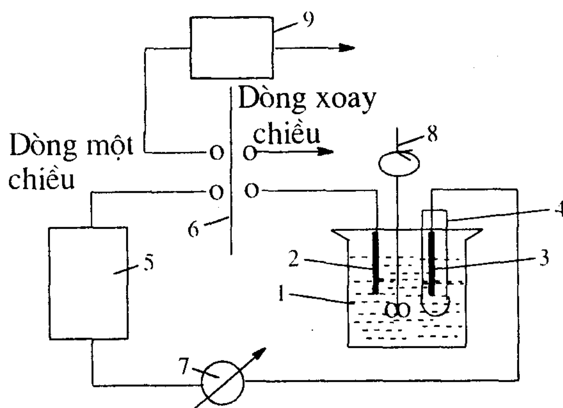
$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

Dùng phương pháp đo thế hoặc chất chỉ thị để xác định sự kết thúc việc chuẩn độ (điểm tương đương). Khi biết được thời gian tiêu tốn cho quá trình chuẩn độ ta sẽ tính được hàm lượng của chất cần phân tích theo công thức đã dẫn ra ở trên.

Phương pháp chuẩn độ điện lượng (gọi tắt là phương pháp điện lượng) thường được thực hiện ở thế không đổi hoặc khi cường độ dòng không đổi. Để phân tích điện lượng có thể sử dụng thiết bị dùng để phân tích điện khối lượng ở thế không đổi. Muốn vậy, người ta mắc vào mạch điện một dụng cụ dùng để đo điện lượng chạy qua đã tiêu tốn để chuyển hóa hoàn toàn chất phân tích.

Như vậy phương pháp phân tích điện lượng giống phương pháp chuẩn độ thông thường, chỉ khác là thuốc thử được sinh ra trong quá trình điện phân cho nên được gọi là chuẩn độ điện lượng nội sinh thuốc thử.

Phương pháp tạo ra thuốc thử cho phép giữ được thế điện cực ở mức cần thiết khi cường độ không đổi. Trong trường hợp ngược lại, trong thời gian điện phân nếu giữ cho cường độ dòng không đổi thì không thể khống chế được thế của cực, trên đó xảy ra sự chuyển hóa chất phân tích. Kết quả là hiệu suất dòng có thể bị giảm xuống tới 100%.



Hình 1.10. Sơ đồ máy dùng để chuẩn độ điện lượng khi cường độ dòng điện không đổi

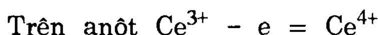
1. Bình chuẩn độ ; 2,3. Các cực ; 4. Ống thủy tinh ; 5. Nguồn điện một chiều ; 6. Công tắc ; 7. Ampe kế ; 8. Que khuấy ; 9. Đồng hồ điện

Thí dụ 2. Chuẩn độ điện lượng chất khử Fe(II) ta có thể dùng Ce(IV), ion Ce(IV) này được điều chế bằng cách oxi hóa khi điện phân Ce(III).

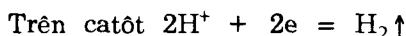
Để chuẩn độ điện lượng, người ta lắp thiết bị như trên sơ đồ hình 1.10. Dung dịch phân tích cho vào bình 1 có hai cực 2 và 3 nhúng vào bình đó, cực làm việc 2 là cực trơ đối với dung dịch phân tích, được nhúng thẳng vào dung dịch. Cực 3 gọi là cực phụ trợ, được đặt trong ống thủy tinh 4, phía dưới ống được lắp vào một màng lọc bằng thủy tinh, trong ống đổ đầy dung dịch KNO_3 hoặc chất điện ly khác không chứa các ion sắt.

Các cực được nối với nguồn điện một chiều 5 giữ được dòng có cường độ không đổi khi điện phân, không phụ thuộc vào các quá trình xảy ra ở các cực. Sự điện phân được bắt đầu bằng cách đóng mạch công tắc 6, công tắc này đồng thời làm hoạt động đồng hồ điện 9, được nối với mạng điện xoay chiều, cường độ dòng điện được kiểm tra bằng ampe kế 7. Trong quá trình điện phân, dung dịch được khuấy bằng que khuấy cơ học 8.

Thêm vào dung dịch phân tích dung dịch Ce(III) với lượng dư gấp trăm lần Fe(II), trong quá trình điện phân ở các cực thường xảy ra các phản ứng sau :



Trên anôt $Ce^{3+} - e = Ce^{4+}$



Trên catôt $2H^+ + 2e = H_2\uparrow$

Ce(IV) tạo thành sẽ oxi hóa ngay Fe^{2+} trong dung dịch



$$Fe^{2+} + Ce^{4+} = Ce^{3+} + Fe^{3+}$$

Khi Fe^{2+} trong dung dịch bị oxi hóa hết, ion Ce(IV) dư mới xuất hiện và được phát hiện bằng phương pháp điện hóa hoặc bằng chất chỉ thị.

Khi biết được thời gian chuẩn độ ta sẽ tính được hàm lượng ion Fe(II) cần xác định.

Chương II

CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH QUANG HỌC

Nhóm các phương pháp phân tích này dựa trên các tính chất quang học của chất đem phân tích. Thuộc nhóm này gồm có :

1. Phương pháp trắc quang gồm có : phương pháp sắc kế (đo màu) và phổ quang kế, những phương pháp này có thể định nghĩa là phương pháp dựa trên phép đo lượng ánh sáng do dung dịch màu hấp thụ ; phương pháp hấp đục là phương pháp dựa trên phép đo lượng ánh sáng bị hấp thụ bởi các hạt huyền phù (dung dịch keo) ; phương pháp khuếch đục là phương pháp dựa trên phép đo lượng ánh sáng khuếch tán bởi các hạt huyền phù. Tùy theo kỹ thuật thực hiện, các phương pháp trắc quang lại chia thành phương pháp đo cường độ sáng bằng mắt (phương pháp chủ quan) và phương pháp đo sự hấp thụ ánh sáng bằng tế bào quang điện (hay là phương pháp quang điện, phương pháp này khách quan hơn phương pháp trên).

2. Phương pháp quang phổ phát xạ, dựa trên sự khảo sát quang phổ bức xạ nguyên tử của chất nghiên cứu.

3. Phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử, dựa trên sự hấp thụ của các nguyên tử tự do các bức xạ có bước sóng nhất định ứng đúng với những tia bức xạ mà nó có thể phát ra được trong quá trình bức xạ.

4. Phương pháp phát quang, dựa trên phép đo cường độ bức xạ do một chất phát ra, dưới tác dụng của năng lượng bức xạ dọi vào nó.

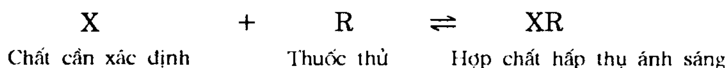
Ngoài ra thuộc các phương pháp quang học còn có phương pháp khúc xạ, dựa trên phép đo chiết suất của chất nghiên cứu : phương pháp phân cực, dựa trên sự nghiên cứu góc quay của mặt phẳng ánh sáng phân cực ; phương pháp phổ Raman, phổ hồng ngoại, huỳnh quang tia X v.v...

1. PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH TRẮC QUANG

Nguyên tắc chung của phương pháp phân tích trắc quang là muốn xác định một cấu tử X nào đó, ta chuyển nó thành hợp chất có khả năng hấp thụ ánh sáng rồi đo sự hấp thụ ánh sáng của nó và suy ra hàm lượng chất cần xác định X.

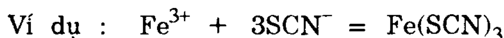
Những loại phản ứng dùng trong trắc quang có nhiều. Để định lượng các cấu tử vô cơ, thường dùng 3 loại phản ứng sau :

a) Phản ứng trực tiếp



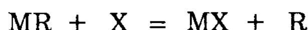
$$X + R \rightleftharpoons XR$$

Chất cần xác định — Thuốc thử — Hợp chất hấp thụ ánh sáng



Ví dụ : $Fe^{3+} + 3SCN^- = Fe(SCN)_3$

b) Phương pháp gián tiếp



$$MR + X = MX + R$$



Ví dụ : Phức Zr(IV) – Alizarin + $4F^- \rightleftharpoons ZrF_4$ + Alizarin



c) $X + R = XR\downarrow$

Sau đó tách và hòa tan kết tủa rồi định lượng một trong những cấu tử bằng phương pháp trắc quang.

Để định lượng các chất hữu cơ, người ta dựa trên phản ứng tổng hợp chất màu. Ngoài ra trong phân tích trắc quang người ta còn dùng phản ứng oxi hóa khử, phản ứng xúc tác ...

Như vậy phản ứng hóa học chiếm vai trò chủ yếu trong phân tích trắc quang. Thời gian phân tích, độ chính xác và tính chọn lọc của phương pháp phụ thuộc chủ yếu vào việc lựa chọn

phản ứng hóa học và các điều kiện tối ưu để hình thành chất hấp thụ ánh sáng.

1.1. Định luật cơ bản về sự hấp thụ ánh sáng (Định luật Lămbe-Bia)

Khi chiếu một dòng sáng qua dung dịch chất hấp thụ ánh sáng thì chất đó chỉ hấp thụ chọn lọc một số tia tùy theo màu sắc của chất. Giữa màu sắc của chất và khả năng hấp thụ các tia sáng của nó có liên quan với nhau ; sự liên quan đó được biểu diễn bằng bảng (giản đồ) màu (hình 2.1) : Bảng màu cho biết quan hệ giữa màu sắc của một chất và khả năng hấp thụ ánh sáng của nó. Ví dụ, vật có màu tím thì hấp thụ các tia sáng lục ánh vàng (có bước sóng 560 - 575 nm) và ngược lại, vật có màu lục ánh vàng thì hấp thụ các tia sáng tím (400 - 450 nm). Trong bảng các màu đối diện nhau là màu bù nhau. Tổ hợp hai màu bù nhau tạo nên màu gần trắng.

Nếu chiếu một chùm sáng đơn sắc có cường độ I_o qua một dung dịch có bề dày là b (cm) và nồng độ là C (mol/l) ; sau khi ra khỏi dung dịch nó bị hấp thụ mất một phần nên cường độ còn là I_t.($I_t < I_o$) (hình 2.2) thì :

$$\frac{I_t}{I_o} = 10^{-\varepsilon bC}$$

Tỷ số $\frac{I_t}{I_o}$ được đặc trưng cho độ truyền qua của ánh sáng khi đi qua dung dịch và được gọi là độ truyền quang, ký hiệu bằng chữ T.

$$T = \frac{I_t}{I_o} = 10^{-\varepsilon bC}$$

ε là hệ số, nó đặc trưng cho bản chất của chất hấp thụ ánh sáng và bước sóng của ánh sáng đơn sắc chiếu vào dung dịch, nó được gọi là hệ số tắt phân tử gam (hay hệ số hấp thụ phân tử

gam) khi nồng độ C của chất hấp thụ ánh sáng biểu diễn bằng mol/l.

Đại lượng T không thuận tiện cho việc biểu diễn qua C (vì nó ở luỹ thừa). Để tiện cho việc tính toán, trong phân tích người ta chuyển thành :

$$\lg T = \lg\frac{I_t}{I_o} = \lg 10^{-\varepsilon bC} = -\varepsilon bC.$$

$$-\lg T = \lg\frac{I_o}{I_t} = \varepsilon bC = A.$$

A gọi là mật độ quang, phụ thuộc tuyến tính vào nồng độ C của chất phân tích nên rất tiện.

A và T là hai đại lượng không có thứ nguyên và có liên quan với nhau qua biểu thức A = $-\lg T$.

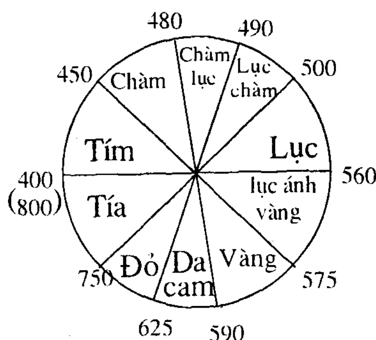
T có giá trị từ 1 → 0 (hay 100% - 0%).

A có giá trị từ 0 → ∞.

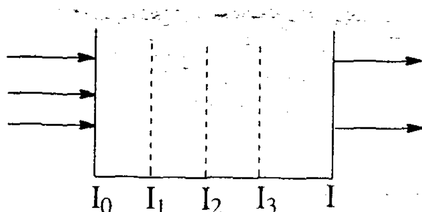
Trên máy T là thang chia thẳng đều, nhưng A là thang chia không thẳng đều vì A là hàm logarit của T.

Ta có thể tính được giá trị của A qua T và ngược lại.

Ví dụ, giả sử dung dịch có nồng độ C đo với cuvet có chiều



Hình 2.1. Giản đồ màu



Hình 2.2. Sự hấp thụ ánh sáng của dung dịch

dày b(cm) hấp thụ mất 50% ánh sáng ($T = \frac{I_t}{I_o} = \frac{50}{100}$).

$$A = \lg \frac{I_o}{I_t} = \lg \frac{100}{50} = \lg 2 = 0{,}3.$$

Nếu dung dịch có nồng độ bằng $\frac{C}{2}$ và cũng đo với cuvet b(cm) thì :

$$A = \frac{0{,}3}{2} = 0{,}15 = \lg \frac{I_o}{I_t}$$

$\lg I_t = \lg I_o - 0{,}15 = \lg 100 - 0{,}15 = 1{,}85.$

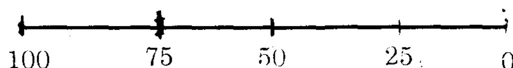
Suy ra $I_t = 79$ → dung dịch hấp thụ mất 21% ánh sáng.

* Nếu dung dịch có nồng độ 2C và cũng đo với cuvet b(cm) thì :

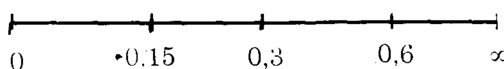
$$A = 0{,}3 \times 2 = 0{,}6 = \lg \frac{I_o}{I_t}$$

Suy ra $I_t = 25$ → dung dịch hấp thụ mất 75% ánh sáng.

Thang chia T



Thang chia A



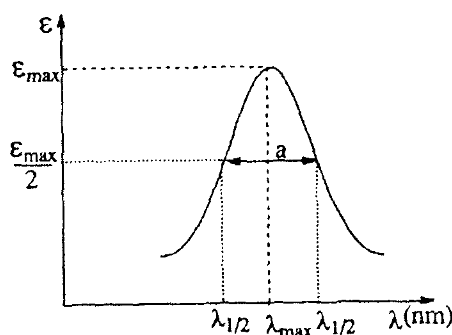
Các tính chất của mật độ quang A

$A = \varepsilon bC$ (ε phụ thuộc vào bản chất hấp thụ ánh sáng và bước sóng (λ) ánh sáng tới)

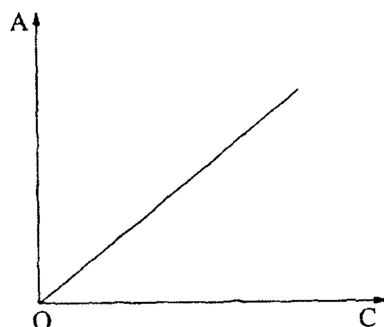
nên đối với một chất : $A = f(\lambda, b, C)$

* Đo mật độ quang của một dung dịch bằng một cuvet (b, C = const) ở các bước sóng khác nhau ($A = f(\lambda)$) ta được đường cong biểu diễn phổ hấp thụ của dung dịch (hình 2.3.a).

* Đo mật độ quang của một dãy dung dịch có nồng độ C khác nhau bằng một cuvet tại một bước sóng λ nhất định (b, λ = const) thì A = f(C) đường biểu diễn sẽ là đường thẳng (hình 2.3.b).



Hình 2.3.a. Dạng đường phổ hấp thụ $A = f(\lambda)$



Hình 2.3.b. Dạng đường biểu diễn $A = f(C)$

* Mật độ quang của A có tính chất cộng tính.

Đo mật độ quang bằng cuvet b(cm) tại một bước sóng nhất định :

của dung dịch I có nồng độ C_1 được giá trị A_1.

của dung dịch II có nồng độ C_2 được giá trị A_2.

của dung dịch III có nồng độ $C_1 + C_2$ được giá trị A_3.

Nếu I và II không tương tác với nhau thì :

$$A_3 = A_1 + A_2 \text{ (tính chất cộng tính)}$$

Nếu I tương tác với II thì :

$$A_3 \neq A_1 + A_2 \quad \text{(tính chất cộng tính của A bị phá vỡ)}$$

Hệ số hấp thụ phân tử gam ε

Từ biểu thức của định luật Lambe - Bia $A = \varepsilon bC$

Ta có : $$\varepsilon = \frac{A}{bC}$$

* ε là đại lượng đặc trưng cho bản chất của chất hấp thụ ánh sáng, tại 1 giá trị λ, những hợp chất có ε càng lớn thì hấp thụ ánh sáng càng nhiều. Do đó ε có thể coi là một tiêu chuẩn khách quan để đánh giá độ nhạy của phản ứng trắc quang.

* Thứ nguyên của ε :

$$\varepsilon = \frac{A\,(\text{không có thứ nguyên})}{b(cm)\,.\,C\,(milimol/cm^3)} = \frac{cm^2}{milimol}$$

* Cách xác định ε.

Khi toàn bộ X tạo thành hợp chất XR thì $C_{XR} = C_X$, và ứng với giá trị đó có A_{max} (xem hình 2.4.a).

$$\varepsilon = \frac{A_{max}}{b\,.\,C_X}$$

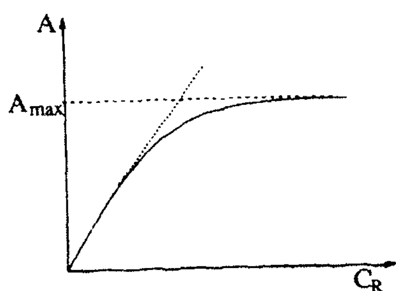
1.2. Các nguyên nhân làm sai lệch định luật Lămbe - Bia

1.2.1. Các dấu hiệu về sự sai lệch với định luật Lămbe - Bia

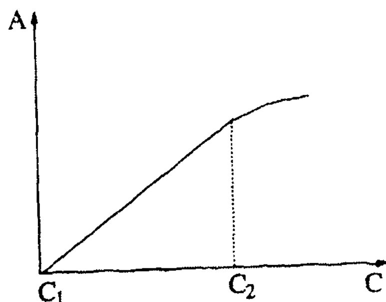
Ta biết : $A = f(\lambda,b,C)$

a) Nếu đo A tại 1 bước sóng (λ) nhất định thì đường biểu diễn $A = f(C)$ hoặc $A = f(b)$ phải có dạng $y = ax$ là một đường thẳng. Do đó khoảng nồng độ mà sự hấp thụ ánh sáng của dung dịch tuân theo định luật Lămbe - Bia phải là đoạn thẳng (xem hình 2.4.b).

Trên hình vẽ 2.4.b cho thấy khoảng nồng độ tuân theo định luật là từ $C_1 - C_2$ còn khoảng nồng độ $< C_1$ và $> C_2$ là



Hình 2.4.a. Sự phụ thuộc của mật độ quang vào C_R khi C_X không đổi



Hình 2.4.b. Đồ thị biểu thị sự hấp thụ ánh sáng của dung dịch tuân theo định luật Lămbe – Bia

khoảng không tuân theo định luật vì trong khoảng đó đường biểu diễn A = f(C) không tuyến tính.

b) Nếu phổ hấp thụ (A = f(λ) của các dung dịch có các nồng độ khác nhau (C_1, C_2, C_3 ...) có cùng một giá trị λ_{max} thì sự hấp thụ ánh sáng của các dung dịch đó tuân theo định luật, còn nếu λ_{max} của các phổ mà lệch nhau, chứng tỏ sự hấp thụ ánh sáng của các dung dịch không tuân theo định luật Lămbe – Bia.

1.2.2. Những nguyên nhân gây nên sự sai lệch định luật Lămbe – Bia

Ta *có* : $A = f(\lambda, C_f)$ (với b = const)

Do đó những yếu tố ảnh hưởng đến sự hấp thụ ánh sáng của dung dịch là bước sóng của ánh sáng tới và các yếu tố gây ảnh hưởng tới C_f (sự pha loãng dung dịch, nồng độ ion H^+, các ion lạ ...).

1.2.2.1. Do ánh sáng không đơn sắc

Giả sử dòng sáng tới có cường độ I_o không phải là tia sáng đơn sắc mà là một chùm tia, chẳng hạn gồm 3 tia có cường độ là $I_{o_1}, I_{o_2}, I_{o_3}$. Giả sử chất phân tích chỉ hấp thụ tia thứ 2 còn tia 1 và tia 3 không hấp thụ. Khi đó :

$$A = \lg \frac{I_o}{I_t} = \lg \frac{I_{o_1} + I_{o_2} + I_{o_3}}{I_{o_1} + I_{t_2} + I_{o_3}}$$

Nếu tăng nồng độ C dung dịch lên thì I_{t_2} sẽ giảm còn I_{o_1} & I_{o_3} vẫn không bị hấp thụ. Khi tăng C tới mức $I_{t_2} = 0$, lúc đó :

$$A = \lg \frac{I_{o_1} + I_{o_2} + I_{o_3}}{I_{o_1} + I_{o_2}} = \text{const}$$

Lúc này đường A = f(C) không tăng tuyến tính nữa.

1.2.2.2. Các yếu tố gây nên sự thay đổi C_f trong dung dịch

1.2.2.2.1. Ảnh hưởng của sự pha loãng dung dịch

Hợp chất hấp thụ ánh sáng XR phân li.



$$XR \rightleftharpoons X + R$$

Giả sử nồng độ phức trong dung dịch là C, đo với cuvet b(cm) được A_1. Nếu pha loãng dung dịch ra n lần, thì nồng độ của phức là $\frac{C}{n}$, nếu đo A của dung dịch bằng cuvet có bề dày là n.b(cm) được giá trị A_n.

* Nếu $A_n = A_1$ chứng tỏ phức XR rất bền, không bị thay đổi khi pha loãng dung dịch.

* Nếu $A_n \neq A_1$ chứng tỏ khi pha loãng nồng độ phức XR bị thay đổi nên sự hấp thụ ánh sáng của dung dịch bị thay đổi, do đó gây nên sai số khi xác định. Sai số đó được tính toán như sau :

Dung dịch chưa pha loãng có nồng độ C, phức có độ phân ly là α_1, thì :

$$A_1 = \varepsilon b\,(1 - \alpha_1)C$$

Pha loãng dung dịch n lần, độ phân ly của phức là α_n, thì :

$$A_n = \varepsilon.nb(1 - \alpha_n)\,\frac{C}{n} = \varepsilon b(1 - \alpha_n)C$$

Độ sai lệch hấp thụ sẽ là:

$$S = \frac{A_1 - A_n}{A_1} = \frac{\varepsilon b(1-\alpha_1)C - \varepsilon b(1-\alpha_n)C}{\varepsilon(1-\alpha_1)C} = \frac{\alpha_n - \alpha_1}{1-\alpha_1}$$

Thường các phức dùng trong trắc quang bền nên $1 >> \alpha_1$, do đó $S = \alpha_n - \alpha_1$. Từ biểu thức này ta thấy:

– Phức càng bền, độ phân ly thay đổi khi pha loãng càng ít, sai số càng nhỏ.

– Dùng thuốc thử càng dư thì sự phân ly của phức càng ít, sai số sẽ nhỏ.

Đặc biệt nếu ta dùng dư thuốc thử nhưng lại luôn luôn giữ cho nồng độ thuốc thử không đổi khi pha loãng (t.l [R] = const) thì khi đó:

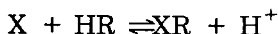
$$K_{XR} = \frac{\alpha C[R]}{(1-\alpha)C} \text{ với } 1 >> \alpha \text{ thì: } K_{XR} = \alpha[R]$$

$$\alpha = \frac{K_{XR}}{[R]} \text{ const}$$

nên trong điều kiện này việc pha loãng hoàn toàn không gây ảnh hưởng và S = 0.

1.2.2.2.2. Ảnh hưởng của nồng độ ion H^+

Thuốc thử R dùng trong phân tích trắc quang thường là các axit (hay bazơ hữu cơ hoặc vô cơ). Phương trình tạo phức được biểu diễn như sau:



$$X + HR \rightleftharpoons XR + H^+$$

* Nếu thuốc thử HR là axit mạnh hay muối của axit mạnh.



Ví dụ: $Fe^{3+} + 3HSCN \rightleftharpoons Fe(SCN)_3 + 3H^+$

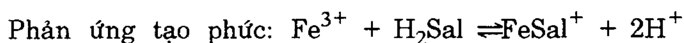
Vì axit mạnh phân ly hoàn toàn, nên trong trường hợp này

nồng độ axit không hề ảnh hưởng đến sự phân ly của axit mạnh, tức là không ảnh hưởng đến sự tạo phức. Trường hợp này chỉ cần giữ nồng độ ion H^+ trong dung dịch để tránh hiện tượng thủy phân của Fe^{3+} là đủ đảm bảo cho quá trình tạo phức. Tuy nhiên cũng cần tránh dùng dư quá nhiều axit gây lãng phí và đôi khi gây ra những tai nạn khi làm việc.

* Nếu thuốc thử HR là axit yếu thì nhìn vào phản ứng tạo phức trên, ta thấy nồng độ ion H^+ có ảnh hưởng rất lớn đến sự tạo phức, tức là sự chuyển ion cần xác định X thành phức XR. Trường hợp này ta phải nghiên cứu để tìm giá trị pH tối ưu cho quá trình tạo phức. Nếu biết được một số dữ liệu ta có thể tính toán được pH cần thiết cho phản ứng.

Ví dụ, ta có thể tính được giá trị pH cần thiết khi xác định Fe^{3+} bằng thuốc thử axit salixilic (H_2Sal) để sai số phép xác định là 1% nếu biết nồng độ H_2Sal dư, giả sử bằng 10^{-2}M.

$$K_{H_2Sal} = 10^{-16} \text{ và } K_{FeSal^+} = 10^{-16}.$$



Phản ứng tạo phức: $Fe^{3+} + H_2Sal \rightleftharpoons FeSal^+ + 2H^+$

$$\frac{[H^+]^2\,[FeSal^+]}{[Fe^{3+}]\,[H_2Sal]} = \frac{K_{H_2Sal}}{K_{FeSal^+}} \text{ (nhân 2 vế với [Sal}^2\text{])}$$

$$\rightarrow [H^+]^2 = \frac{K_{H_2Sal}}{K^+_{FeSal}} \cdot \frac{[Fe^{3+}]}{[FeSal^+]} \cdot [H_2Sal]$$

Sai số phép xác định là 1% có nghĩa là còn 1% Fe^{3+} chưa tạo phức $\dfrac{[Fe^{3+}]}{[FeSal^+]} = \dfrac{1}{99} \approx \dfrac{1}{100}$ nê:

$$[H^+]^2 = \frac{10^{-16}}{10^{-16}} \cdot \frac{10^{-2}}{100} = 10^{-4} \rightarrow pH = 2$$

* Trong thực tế thuốc thử dùng trong phân tích trắc quang (HR) thường lại là những chất chỉ thị pH (là những chất có màu sắc thay đổi theo pH của dung dịch). Khi thực hiện phản ứng tạo phức thường phải dùng dư thuốc thử cho nên ta phải tiến hành ở pH tạo phức nào để màu của thuốc thử dư khác với màu của phức.

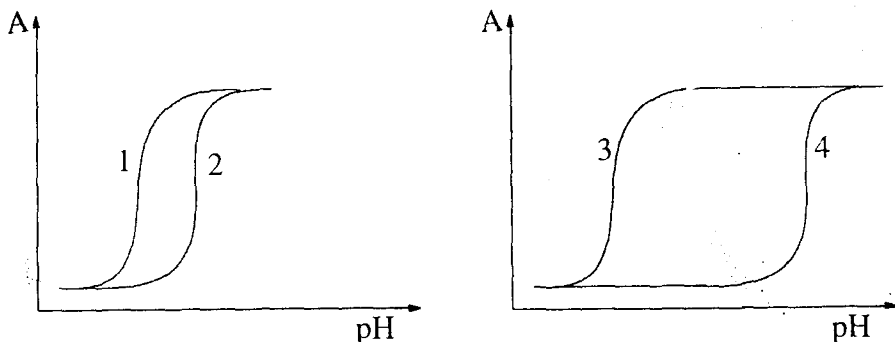
Bằng tính toán ta thấy thường có khoảng cách giữa giá trị pH tạo phức và pH bắt đầu có sự chuyển màu của thuốc thử. Khoảng cách giữa hai giá trị pH này có ý nghĩa rất quan trọng trong phân tích trắc quang. Khoảng cách đó càng lớn thì thuốc thử càng tốt. Ví dụ, để xác định Al^{3+} bằng thuốc thử alizarin và thuốc thử aluminon. Cả hai thuốc thử này đều tạo phức với Al^{3+} ở pH = 4, nhưng pH chuyển màu của alizarin là 5,5, nhưng của aluminon là 13 (hình 2.5). Rõ ràng ta thấy dùng thuốc thử aluminon để xác định Al^{3+} thuận tiện hơn là dùng thuốc thử alizarin.

1.2.2.2.3. Ảnh hưởng của các ion lạ

1. Ion lạ là các cation

Giả sử trong dung dịch phân tích ngoài chất cần xác định X còn có các cation lạ M_1, M_2, ..., M_n. Trong điều kiện này ta chỉ xác định trực tiếp được X trong các trường hợp sau:

a) Tốt nhất là chọn được thuốc thử R mà R chỉ tác dụng với X tạo thành phức màu, nhưng không tác dụng với các cation lạ hoặc có tác dụng với các ion lạ nhưng tạo thành các phức không màu. Khi đó ta nói thuốc thử R có độ chọn lọc cao đối với X.



Hình 2.5. Sự phụ thuộc A và pH của dung dịch đối với phức alizarin nhôm (1) và của thuốc thử alizarin (2) phức aliminon nhôm (3) và của thuốc thử aluminon (4)

b) Nếu R ngoài tác dụng với X còn tác dụng được cả với các ion lạ thì R chỉ dùng được trong trường hợp sau :

* $\beta_{XR} >> \beta_{MR}$ (M là các ion lạ). Khi đó chỉ cần nghiên cứu tìm được lượng thuốc thử cần dùng thích hợp để chỉ đủ tạo phức với X sau đó không còn để tạo phức với ion lạ M.

Ta có

$$K_{XR} = \frac{[X]\,[R]}{[XR]} \text{ và } K_{MR} = \frac{[M]\,[R]}{[MR]}$$

X coi như đi vào phức hết khi 99% X chuyển thành XR → $[R] = 100\ K_{XR}$.

Ion lạ M coi như chưa tạo phức khi mới có 1% M chuyển thành MR → $[R] = \frac{1}{100} K_{MR}$

Rõ ràng ion lạ M không gây ảnh hưởng khi xác định X bằng thuốc thử R nếu :

$$K_{XR} \leqslant 10^{-4} K_{MR} \text{ và } [R] = \sqrt{K_{XR} \cdot K_{MR}}$$

Ví dụ, xác định Fe^{3+} lẫn Cu^{2+} bằng thuốc thử axit salixilic (H_2Sal) có nồng độ là 10^{-2}M cho $K_{H_2Sal} = 10^{-16}$; $K_{FeSal^+} = 10^{-16}$; $K_{CuSal} = 10^{-12}$.

Ta thấy $K_{FeSal+} = 10^{-4}\ K_{CuSal}$ nên để xác định Fe^{3+} không bị Cu^{2+} cản trở khi : $[Sal^{2-}] = \sqrt{10^{-16} . 10^{-12}} = 10^{-14}$. Để có điều kiện này ta phải tiến hành thí nghiệm ở pH bằng :

$$K_{H_2Sal} = \frac{[H^+]^2\,[Sal^{2-}]}{[H_2Sal]} \rightarrow [H^+]^2 = K_{H_2Sal}\frac{[H_2Sal]}{[Sal^{2-}]}$$

$$[H^+]^2 = 10^{-16} . \frac{10^{-2}}{10^{-14}} = 10^{-4} \rightarrow pH = 2$$

* Ta có thể loại trừ ảnh hưởng của chất lạ M bằng cách thêm vào dung dịch phân tích chất P với điều kiện P có khả năng tạo phức không màu với R và $\beta_{XR} > \beta_{PR} > \beta_{MR}$, hoặc P tạo phức bền không màu với ion lạ, mà không tạo phức hay tạo phức rất kém bền với X. Chất P được gọi là "chất đệm". Lượng chất P thêm vào phải đủ dư ($C_p \geq C_R$) để sau khi R tác dụng hết với X thì nó sẽ tác dụng với P và không còn để tác dụng với ion lạ M. Ví dụ, xác định Fe^{3+} bằng H_2Sal khi có mặt các chất lạ, ta có thể dùng Al^{3+} làm "ion đệm".

Nếu bằng các cách trên mà không loại trừ được ảnh hưởng của các ion lạ thì ta phải dùng các biện pháp sau :

+ Che các chất lạ, thí dụ khi xác định Co^{2+} bằng thuốc thử SCN^- mà có mặt ion lạ là Fe^{3+} ta có thể dùng F^- để che ion Fe^{3+} vì khi đó Fe^{3+} tạo phức bền với F^- thành FeF_6^{3-} và FeF_6^{3-} không phản ứng được với SCN^- ...

+ Thay đổi hóa trị của các ion lạ, phương pháp này đơn giản, nhưng chỉ áp dụng được trong một số ít trường hợp thôi, ví dụ.

* Xác định Moliplen bằng SCN^- mà có lẫn Fe^{3+} ta loại trừ ảnh hưởng của Fe^{3+} bằng cách khử nó về Fe^{2+}.

* Xác định niken bằng đimetylglioxim khi có lẫn Fe^{2+}. Ta loại ảnh hưởng của Fe^{2+} bằng cách oxi hóa nó lên Fe^{3+} ...

Nếu không dùng được các cách trên thì ta phải tách chất lạ (hay ion cần xác định X) ra khỏi dung dịch phân tích bằng các phương pháp chiết, sắc ký, kết tủa cộng kết v.v.

2. Ion lạ là các anion

Các anion lạ gây ảnh hưởng cho phản ứng trắc quang chủ yếu là Cl^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, $C_2O_4^{2-}$, F^- ...

Những anion này thường có khả năng tạo phức với ion cần xác định X tạo thành hợp chất không màu, nhưng nó làm cho quá trình tạo phức XR xảy ra không hoàn toàn, đôi khi phá hủy cả phức màu XR.

Ví dụ : – Xác định Hg^{2+} bằng diphenylcacbazit , nếu có mặt Cl^- thì sẽ tạo thành $HgCl_2$ ít phân li.

– F^- sẽ làm mất màu phức $FeSal^+$, $Fe(SCN)_3$ ...

– PO_4^{3-}, $C_2O_4^{2-}$, SO_4^{2-} làm mất màu hoặc giảm màu của các phức màu của Thori, Ziriconi ...

Để loại trừ ảnh hưởng của các anion lạ ta làm như sau :

* Khi lượng anion trong dung dịch không lớn lắm và ảnh hưởng ít ta có thể loại bỏ ảnh hưởng của chúng bằng cách thêm vào dung dịch chuẩn một lượng anion đúng bằng lượng anion có trong dung dịch phân tích.

* Vì ảnh hưởng của anion lạ (A) không phụ thuộc vào độ bền của XA mà chỉ phụ thuộc vào độ bền tương đối của XR và XA. Do đó nên chọn được thuốc thử R thích hợp có $\beta_{XR} >> \beta_{XA}$ là loại trừ được ảnh hưởng của A.

* Nếu không dùng được các cách trên ta phải dùng phương pháp che hoặc tách.

1.3. Các phương pháp xác định

Để xác định hàm lượng chất phân tích bằng phương pháp trắc quang ta có thể dùng các cách sau :

1.3.1. Phương pháp dãy tiêu chuẩn

Chuẩn bị 10 ống nghiệm so màu. Lấy vào các ống nghiệm đó những lượng dung dịch chuẩn của chất cần phân tích X, pha loãng đến thể tích như nhau. Thêm vào cả dãy dung dịch đó lượng thuốc thử như nhau và tiến hành mọi chế hóa cần thiết trong điều kiện như nhau (pH, dung môi ...) để chuyển cấu tử X thành hợp chất màu. Dung dịch phân tích cũng được chuẩn bị như trên.

Đem so sánh màu của dung dịch phân tích với màu của dãy dung dịch chuẩn. Dung dịch phân tích có màu bằng màu của dung dịch tiêu chuẩn nào thì hàm lượng chất X trong dung dịch phân tích bằng hàm lượng của nó trong dung dịch tiêu chuẩn đó. Nếu màu của dung dịch phân tích nằm giữa màu của hai dung dịch nào đó thì hàm lượng chất X trong dung dịch phân tích có thể tính gần đúng bằng trung bình cộng hàm lượng chất X của hai dung dịch chuẩn một có màu mạnh hơn còn dung dịch kia có màu yếu hơn màu của dung dịch phân tích.

Muốn được kết quả chính xác hơn ta pha dãy dung dịch chuẩn khác có nồng độ dung dịch chuẩn biến thiên trong khoảng hai dung dịch mà dung dịch phân tích có màu nằm ở giữa. (Cách chuẩn bị dãy dung dịch chuẩn mới giống như cách chế hóa trên) rồi lại so sánh màu. Giới hạn nồng độ có thể xác định được bằng phương pháp này tùy thuộc vào khả năng của mắt người quan sát nhận ra sự khác nhau về cường độ của hai dung dịch kề nhau.

Phương pháp dãy tiêu chuẩn có thể sử dụng để xác định được cả các dung dịch mà sự hấp thụ ánh sáng không cần tuân theo định luật Lămbe–Bia, cách tiến hành đơn giản, nhanh, không cần máy móc. Nhược điểm của phương pháp này là dung dịch chuẩn thường không bền màu, do đó phải pha lại thường xuyên.

Có thể dùng các dung dịch muối vô cơ có màu hay kính màu có màu tương tự như màu của dung dịch phân tích, để làm thang chuẩn, nhưng việc chọn màu phải thật chính xác, khá công phu.

1.3.2. Phương pháp cặp đôi hay còn gọi là phương pháp chuẩn độ

Lấy hai cốc so màu đặt cạnh nhau. Đổ dung dịch phân tích vào cốc I, chế hóa với thuốc thử (HR) và điều chỉnh về pH cần thiết để chuyển cấu tử cần định lượng X thành hợp chất màu. Cốc II chứa lượng thuốc thử, các ion lạ (muối ...) và độ axit như trong cốc 1, thêm nước để thể tích dung dịch trong hai cốc bằng nhau. Sau đó vừa khuấy (có thể dùng que khuấy từ) vừa nhỏ dung dịch tiêu chuẩn của chất cần xác định (X) tới khi màu của hai cốc bằng nhau. Hàm lượng chất X trong dung dịch phân tích bằng hàm lượng chất X trong dung dịch chuẩn thêm vào.

Thực chất của phương pháp xác định này là chuẩn độ, trong đó màu của dung dịch I đóng vai trò chỉ thị.

Phương pháp này chỉ dùng được đối với những phản ứng tạo được phức màu tức thời và không có phản ứng phụ. Giống như phương pháp dãy tiêu chuẩn, giới hạn nồng độ trong phương pháp này khá rộng, tùy thuộc vào khả năng mắt người quan sát để nhận ra sự khác nhau về cường độ màu giữa hai dung dịch I và II. Sự hấp thụ ánh sáng của dung dịch không cần tuân theo định luật Lămbe–Bia. Phương pháp xác định đơn giản, không cần máy móc gì, nhanh.

1.3.3. Phương pháp cân bằng

Chuẩn bị 2 bình định mức 1 và 2. Đổ vào bình (1) một lượng dung dịch chuẩn chất X (C_a), bình (2) dung dịch phân tích (C_x). Thêm vào cả hai bình lượng thuốc thử, độ axit ... và chế hóa trong các điều kiện như nhau để chuyển định lượng X thành hợp chất có màu. Sau đó định mức để hai bình có thể tích bằng nhau.

Tiến hành đo bằng một trong ba cách sau :

a) Dùng ống hình trụ có khóa (gọi là sắc kế tháo). Đổ hai dung dịch 1 và 2 vào hai ống hình trụ có khóa 1 và 2 (hai ống trụ có đáy phẳng, dày như nhau và quan sát màu của dung dịch từ trên xuống). Dùng khóa để điều chỉnh lượng chất lỏng trong hai ống, đến khi nào màu của hai ống trụ như nhau. Đọc chiều cao b_1 và b_2 của dung dịch trong hai ống và ta tính được C_x. Vì màu trong hai ống bằng nhau nên :

$$b_1C_a = b_2C_x \rightarrow C_x = \frac{b_1C_a}{b_2}$$

b) Dùng sắc kế nhúng. Đổ hai dung dịch 1 và 2 vào hai ống hình trụ 1 và 2 có đáy phẳng đều bằng thủy tinh trong suốt. Các ống này được đặt trên các giá kim loại có thể di chuyển lên xuống hoặc cố định. Các ống trụ 3, 4 được chế tạo bằng thủy tinh quang học loại tốt, trong suốt. Mặt trên và dưới song song. Các ống trụ 3, 4 có thể cố định (khi 2 ống 1, 2 di chuyển) hoặc di chuyển (khi 2 ống 1, 2 đặt cố định). Hệ thống răng cưa cho phép nâng hay hạ ống hình trụ 1, 2 (hoặc 3, 4) gắn với một du xích di chuyển dọc theo thước đo gắn chặt với giá. Điều chỉnh đến khi màu của hai bên bằng nhau. Đọc chiều cao b_1 và b_2 trên du xích và tính C_x.

$$C_x = C_a \frac{b_1}{b_2}$$

c) Dùng máy để đo hấp thụ ánh sáng của dung dịch (đo mật độ quang A) với cuvet có bề dày là b(cm) ở cùng một bước sóng ánh sáng tới.

$$\left.\begin{aligned} A_1 &= \varepsilon b C_a \\ A_2 &= \varepsilon b C_x \end{aligned}\right\} \frac{A_1}{A_2} = \frac{C_a}{C_x} \rightarrow C_x = \frac{A_2}{A_1} C_a$$

1.3.4. Phương pháp đường chuẩn

Khi phân tích hàng loạt mẫu, dùng phương pháp đường chuẩn sẽ cho phép phân tích và tính toán kết quả khá nhanh.

Trước hết phải pha chế một dãy dung dịch chuẩn có lượng dung dịch chuẩn tăng dần, còn lượng thuốc thử, độ axit và các điều kiện chế hóa khác như nhau. Đo A của dãy dung dịch và lập đồ thị A = f(c) gọi là đường chuẩn. Để định lượng chất X có trong các dung dịch phân tích, ta tiến hành pha chế các dung dịch cần phân tích trong điều kiện giống như xây dựng đường chuẩn rồi đem đo A của chúng với điều kiện đo như khi đo với dãy dung dịch chuẩn được các giá trị Ax_1, Ax_2 ... Dùng đồ thị ta sẽ tính được các giá trị Cx_1, Cx_2 ...

Phương pháp này có ưu điểm là xác định được hàng loạt mẫu nhưng để đo A cần phải có máy, máy đo càng chính xác thì kết quả phân tích càng tin cậy, song để dùng được phương pháp này, sự hấp thụ ánh sáng của các dung dịch phải tuân theo định luật Bia.

1.3.5. Phương pháp thêm

Nguyên tắc tiến hành phân tích bằng phương pháp này như sau : lấy cùng một lượng dung dịch cần phân tích (C_x) vào hai bình định mức 1 và 2. Thêm vào bình 2 một lượng dung dịch chuẩn của chất phân tích (C_a). Thực hiện phản ứng hiện màu ở cả hai bình trong các điều kiện tối ưu đã chọn hoàn toàn như nhau. Đem đo mật độ quang của hai dung dịch ở λ_{opt} hay kính lọc thích hợp và bằng cùng một cuvet.

Theo định luật Lămbe – Bia ta có :

$$A_x = \varepsilon b C_x \text{ (dung dịch không thêm)}$$

$$A_a = \varepsilon b (C_x + C_a) \text{ (dung dịch có thêm)}$$

Ta tính được : $$C_x = \frac{A_x C_a}{A_a - A_x}$$

Dùng phương pháp này ta có thể loại trừ được ảnh hưởng của các ion lạ có trong dung dịch phân tích, phương pháp này cũng được dùng để kiểm tra độ đúng đắn của phép xác định.

1.3.6. Phương pháp vi sai

Để xác định một chất bằng phương pháp trắc quang (đo A) thì điều kiện trước tiên là sự hấp thụ ánh sáng phải tuân theo định luật Lămbe-Bia ; nghĩa là ta chỉ xác định được trong khoảng nồng độ từ C_1 đến C_2 là khoảng $A = f(C)$ là một hàm tuyến tính. Để mở rộng khoảng nồng độ có thể xác định được bằng phương pháp trắc quang người ta dùng phương pháp vi sai.

Nội dung của phương pháp vi sai như sau : Một dung dịch có nồng độ (lớn hơn C_2, tức là nằm ngoài khoảng tuân theo định luật Bia), nếu đo A của dung dịch này với dung dịch so sánh là dung môi thì giá trị A rất lớn nên kết quả đo không chính xác. Để tăng độ chính xác của phép đo ta dùng phép đo sau (gọi là phép đo vi sai) :

Dung dịch có nồng độ C_1 (lớn) nên đo A so với dung môi được giá trị A_1 (lớn).

Dung dịch có nồng độ C_2 (lớn) với $C_2 > C_1$ đo A so với dung môi ta được A_2 (lớn).

Nếu ta dùng dung dịch 1 làm dung dịch so sánh để đo A của dung dịch 2 thì giá trị mật độ quang tương đối (A_{td}) đo được sẽ là hiệu giá trị mật độ quang $A_2 - A_1 = A_{td}$.

Tương tự nếu dung dịch phân tích có $C_x > C_1$, và đo A của dung dịch với dung dịch so sánh là dung dịch 1 ta cũng được

$$A_{xtd} = A_x - A_1$$

Theo định luật Lămbe - Bia ta có :

$$A_{td} = A_2 - A_1 = \varepsilon bC_2 - \varepsilon bC_1 = \varepsilon b(C_2 - C_1)$$

$$A_{xtd} = A_x - A_1 = \varepsilon bC_x - \varepsilon bC_1 = \varepsilon b(C_x - C_1)$$

Rút ra :

$$\frac{A_{td}}{A_{xtd}} = \frac{C_2 - C_1}{C_x - C_1}$$

$$C_x = \frac{A_{xtd}(C_2 - C_1)}{A_{td}} + C_1$$

2. PHƯƠNG PHÁP TRẮC QUANG ĐỘ ĐỤC

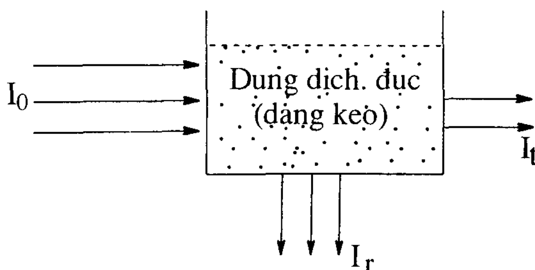
Cơ sở của các phương pháp trắc quang độ đục là dựa vào hiện tượng hấp thụ hay tán xạ ánh sáng bởi các hạt huyền phù (keo) có trong dung dịch.

Phương pháp phân tích dựa trên sự đo cường độ dòng sáng khuếch tán (tán xạ) I_r bởi các hạt keo (huyền phù) trong dung dịch gọi là phương pháp khuếch đục.

Phương pháp phân tích dựa trên sự đo sự giảm cường độ dòng sáng sau khi đã đi qua dung dịch keo do các hạt keo hấp thụ mất một phần gọi là phương pháp hấp đục.

2.1. Phương pháp khuếch đục

Cường độ dòng sáng khuếch tán (I_r) do các huyền phù sinh ra tuân theo phương trình Rơ-lây (Relay)



Hình 2.6. Đường đi của tia sáng qua hệ keo

$$I_r = I_o \left[\frac{n_1^2 - n^2}{n^2} \cdot \frac{NV^2}{\lambda^4 r^2} (1 + \cos^2\beta) \right]$$

trong đó : n_1 và n là chiết suất của hạt huyền phù và của dung môi

N – tổng số các hạt huyền phù trong dung dịch (~ C)

V – thể tích hạt huyền phù

λ – bước sóng ánh sáng tới (I_O)

r – khoảng cách từ dung dịch tới người quan sát

β – góc tạo bởi giữa tia tới và tia khuếch tán, nếu ta đo những tia khuếch tán vuông với tia tới thì $\beta = 90^o$.

Nếu ta đo một loại keo, cùng một dung môi, vị trí quan sát cố định thì n_1, n, r, β không đổi. Khi đó phương trình Rơlây được viết giản lược như sau :

$$I_r = I_o K \frac{NV^2}{\lambda^4}$$

Cường độ dòng khuếch tán I_r, tỷ lệ với số hạt huyền phù N (*tức là tỷ lệ với nồng độ chất phân tích*), kích thước hạt huyền phù V và bước sóng của ánh sáng tới. Sự phụ thuộc này rất phức tạp, tùy thuộc vào điều kiện tiến hành thí nghiệm.

2.2. Phương pháp hấp đục

Dựa trên sự đo cường độ dòng sáng I_t sau khi bị các hạt huyền phù hấp thụ còn lại ra khỏi dung dịch. Tỷ lệ $\frac{I_o}{I_t}$ tuân theo phương trình sau.

$$\lg \frac{I_o}{I_t} = k \frac{Cbd^3}{d^4 + \alpha\lambda^4}$$

trong đó :

C – Nồng độ các phần tử (hạt keo) hấp thụ ánh sáng trong dung dịch.

b – Chiều dày lớp dung dịch

d – Đường kính trung bình của các hạt keo

k, α – Những hệ số, tùy thuộc vào bản chất các hạt keo, phương pháp đo

λ – Bước sóng của ánh sáng tới I_o

Nếu d, k, α, λ = const thì :

$$\lg \frac{I_o}{I_t} = KbC$$

Vậy phương trình cơ bản của phương pháp hấp đục cũng là phương trình cơ bản của định luật Lămbe – Bia. Trong hấp đục ta vẫn dùng phép đo mật độ quang (A).

$$A = \lg\frac{I_o}{I_t} = KbC$$

và có thể dùng các máy trắc quang để đo $A_{\text{hấp đục}}$.

2.3. Điều kiện tiến hành thí nghiệm khi phân tích trắc quang độ đục

Dựa vào hai phương trình cơ bản của phương pháp khuếch đục (I_r) và hấp đục (A) ta thấy phương pháp phân tích phụ thuộc rất nhiều vào điều kiện tiến hành thí nghiệm (phương pháp chế tạo các dung dịch keo). Khi phân tích bằng phương pháp trắc quang độ đục cần phải tuân thủ nghiêm ngặt các điều kiện thực nghiệm thì mới cho kết quả tốt và lặp lại. Các điều kiện đó là

* Các hạt huyền phù phải ít tan

* Các hạt huyền phù điều chế được phải đồng nhất, muốn vậy trong các thí nghiệm, các yếu tố sau đây phải được tuân thủ nghiêm ngặt và giống nhau trong mọi thí nghiệm.

a) Nồng độ của ion và thuốc thử khi cho phản ứng với nhau để hình thành kết tủa.

b) Tỷ số nồng độ của các dung dịch lúc trộn vào nhau.

c) Thứ tự và tốc độ trộn các dung dịch.

d) Thời gian cần thiết để thu được độ đục cực đại.

đ) Độ ổn định của các hạt keo.

e) Sự có mặt của các chất điện giải ngoại lai.

g) Nhiệt độ

h) Sự có mặt các chất bảo vệ keo (gelatin, gôm arabic, hồ tinh bột, poliancol ...).

* Các hạt huyền phù chế tạo được phải bền với thời gian, không bị lắng đọng.

3. PHƯƠNG PHÁP PHÁT QUANG (HUỲNH QUANG)

Một chất khi hấp thụ một năng lượng nào đó thì hệ electron trong phân tử bị kích thích, ta nói phân tử ở trạng thái kích thích. Trạng thái kích thích là trạng thái không bền, nó chỉ tồn tại trong khoảng 10^{-8} giây ; có xu hướng trở về trạng thái ban đầu ; khi trở về trạng thái ban đầu nó lại phải toả ra phần năng lượng đã hấp thụ. Năng lượng giải toả đó dưới dạng ánh sáng nên được gọi là hiện tượng phát quang.

Hiện tượng phát quang đã biết từ lâu. Song việc xây dựng lý thuyết của hiện tượng và ứng dụng nó vào thực tiễn thì mới chỉ bắt đầu từ khi phát hiện ra tính chất lượng tử của ánh sáng.

Sự phát quang xảy ra trong dung dịch và trong các chất khí là sự phát quang do những trung tâm rời rạc, nhưng sự phát quang xảy ra ở các chất rắn (tinh thể) là sự phát quang do toàn bộ chất tham gia vào sự biến đổi năng lượng hấp thụ được thành ánh sáng.

So với phương pháp trắc quang thì phương pháp phát quang có những nét đặc trưng quan trọng sau : Một phần năng lượng

hấp thụ (gọi là năng lượng kích thích) tất yếu phải chuyển thành dạng nhiệt, do đó phần năng lượng còn lại giải toả ra dưới dạng ánh sáng (E_{pq}) phải nhỏ hơn năng lượng hấp thụ (E_{ht}). Như vậy trong phát quang thường có hệ thức :

$$E_{ht} > E_{pq}$$

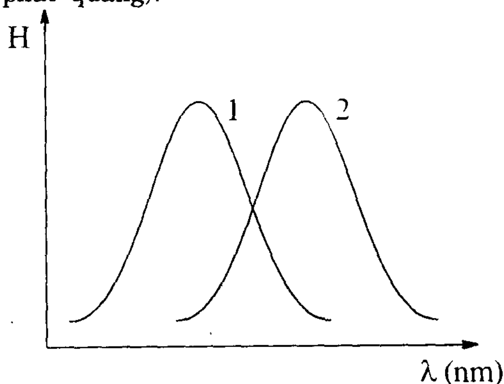
$$h\nu_{ht} > h\nu_{pq}$$

$$h\frac{c}{\lambda_{ht}} > h\frac{c}{\lambda_{pq}}$$ với c là tốc độ ánh sáng.

Suy ra $\lambda_{ht} < \lambda_{pq}$

Vậy phổ phát quang bao giờ cũng chuyển dịch về phía bước sóng dài hơn so với phổ hấp thụ của chất đó (xem hình 2.7. 1 là phổ hấp thụ và 2 là phổ phát quang).

Để đo cường độ của dòng sáng huỳnh quang (I_{pq}) ta chỉ đo ở phương tạo với tia tới (tia kích thích) một góc 45° hay 90° hoặc 135°... Để tránh ảnh hưởng của các tia truyền qua.



Hình 2.7. Sự chuyển dịch phổ phát quang
1. Phổ hấp thụ
2. Phổ phát quang

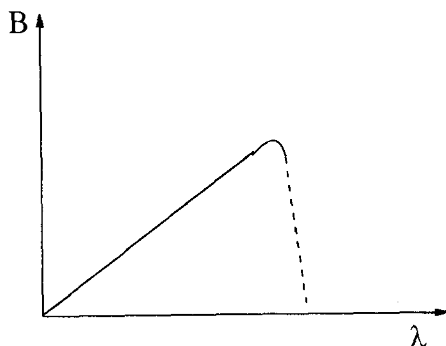
Cường độ của dòng sáng phát quang bị ảnh hưởng bởi các yếu tố sau :

a) Ảnh hưởng của bước sóng ánh sáng kích thích

Bức xạ huỳnh quang chỉ phát ra khi chất hấp thụ một năng lượng ($h\nu$) đủ lớn (thường là các tia sáng trong vùng tử ngoại) để chuyển hệ electron trong phân tử lên trạng thái kích thích. Nếu dùng ánh sáng kích thích có năng lượng lớn (λ ngắn) thì cũng chuyển hệ electron của phân tử lên trạng thái kích thích, năng

lượng biến thành bức xạ huỳnh quang sẽ không đổi, năng lượng còn dư sẽ biến thành nhiệt. Nếu tăng λ của ánh sáng kích thích lên mà cường độ dòng huỳnh quang không đổi tức là hiệu suất huỳnh quang ($B = \frac{E_{pq}}{E_{ht}}$) sẽ tăng lên. Song nếu tăng λ_{ht} đến giới hạn vừa đủ để chuyển hệ electron trong phân tử lên trạng thái kích thích mà tăng nữa lên thì năng lượng của ánh sáng hấp thụ sẽ không đủ để kích thích phân tử nên sự phát quang sẽ tắt (hình 2.8).

Hiện tượng trên đã được Vavilôp nghiên cứu và phát biểu thành định luật sau : Khi tăng bước sóng của ánh sáng kích thích thì hiệu suất huỳnh quang sẽ tăng lên, nhưng tăng đến một giới hạn nào đó thì nó giảm xuống rất nhanh và bằng không khi bước sóng ánh sáng kích thích tiếp tục tăng.



Hình 2.8. Sự phụ thuộc của hiệu suất huỳnh quang vào λ_{kt}

b) Ảnh hưởng của nồng độ

Cường độ của bức xạ phát quang tỷ lệ với lượng chất phát quang và cường độ của dòng sáng kích thích.

$$I_{pq} = K\ I_oCb$$

Trong I_{pq} – cường độ dòng bức xạ huỳnh quang

I_o – cường độ dòng sáng kích thích

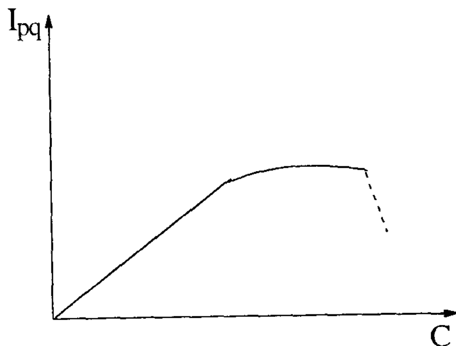
K – hệ số, phụ thuộc vào bản chất phát quang và độ dài sóng kích thích.

C – nồng độ chất phát quang trong dung dịch (mol/l)

b – bề dày lớp dung dịch

Biểu thức trên cho thấy I_{pq} tăng tỉ lệ thuận với nồng độ chất phát quang (C). Song sự tỷ lệ đó chỉ tuân theo trong một giới hạn nồng độ nhỏ (10^{-7} - 10^{-4} mol/l) (xem hình 2.9).

Nếu nồng độ C tăng vượt quá giới hạn đó, thì cường độ phát quang tăng rất ít và dần dần tắt hẳn, sự tắt bức xạ huỳnh quang do sự tăng nồng độ gọi là sự tắt huỳnh quang nồng độ. Điều đó có thể do khi nồng độ lớn có sự hình thành các tập hợp phần tử là những trung tâm không hấp thụ ánh sáng kích thích nên không phát quang. Cũng có thể do ở nồng độ lớn khoảng cách giữa các trung tâm phát quang trong dung dịch giảm dẫn tới các phần tử hấp thụ ánh sáng kích thích và truyền một phần năng lượng hấp thụ được cho các phần tử khác có trong dung dịch chứ không chuyển lên trạng thái kích thích nên không phát quang được.



Hình 2.9. Sự phụ thuộc của cường độ bức xạ phát quang vào nồng độ

Như vậy phương pháp phân tích phát quang chỉ dùng để phân tích những hàm lượng rất nhỏ.

c) Ảnh hưởng của nồng độ ion H^+ và dung môi.

Dung môi và pH của dung dịch có ảnh hưởng rất lớn tới khả năng phát huỳnh quang của các chất huỳnh quang, đặc biệt là các hợp chất nội phức tạo nên từ các ion kim loại với các phối tử hữu cơ bởi vì thay đổi dung môi có thể dẫn tới sự thay đổi độ bền liên kết của phức hoặc tạo thành các hợp chất phức sonvat. Thay đổi pH dung dịch có thể dẫn tới sự phá hủy phức hay tạo thành phức có thành phần khác không phát quang.

Vì vậy khi phân tích bằng phương pháp phát quang cần phải nghiên cứu để chọn dung môi và giá trị pH tối ưu cho quá trình xác định.

d) Ảnh hưởng của nhiệt độ

Thông thường khi nhiệt độ tăng thì khả năng phát huỳnh quang của các chất phát quang giảm.

Khi tăng nhiệt độ thì độ nhớt của dung dịch giảm dẫn tới làm tăng độ dao động nội phân tử do đó làm yếu liên kết trong phân tử, có thể làm biến dạng phân tử hay phân li phân tử. Những biến chuyển đó sẽ làm thay đổi tính chất huỳnh quang của phân tử. Ngược lại ở nhiệt độ thấp thì dao động trong phân tử giảm và thực tế không có sự chuyển hóa dao động nhiệt, do đó hiệu suất và cường độ huỳnh quang của chất tăng lên, đặc biệt là các chất hữu cơ và phức của kim loại với phối tử hữu cơ thì sự phát quang tăng lên rất nhiều khi giảm nhiệt độ. Có nhiều chất ở nhiệt độ thường thì không phát huỳnh quang, nhưng ở nhiệt độ thấp lại phát huỳnh quang mạnh.

đ) Ảnh hưởng của các ion lạ

Các chất lạ có mặt trong dung dịch gây ảnh hưởng lớn đến việc phân tích huỳnh quang. Nhiều chất lạ làm tắt huỳnh quang ; chẳng hạn Na_2SO_3. $Na_2S_2O_3$. $KMnO_4$ ..., làm tắt huỳnh quang của rezorafin. Song lại có chất lạ làm tăng khả năng phát quang, chẳng hạn ion SO_4^{2-} làm tăng tính huỳnh quang của quinin ...

Các chất lạ có thể gây những ảnh hưởng hóa học hay vật lý khác nhau đối với chất huỳnh quang.

Do đó khi nghiên cứu hiện tượng huỳnh quang, nhất là nghiên cứu phân tích định lượng cần phải nghiên cứu chặt chẽ ảnh hưởng của các ion lạ có trong dung dịch phân tích, đối với ion lạ có tác dụng làm tăng khả năng phát quang thì cần tìm điều kiện lợi dụng tính chất này của nó để tăng độ nhạy của phép phân tích. Còn với các ion lạ có tác dụng làm giảm khả

năng phát huỳnh quang của chất phát quang thì cần tìm cách loại trừ chúng. Cách loại trừ ảnh hưởng của các chất lạ cũng giống như trong phân tích trắc quang.

e) Nguyên tắc chung để xác định các chất vô cơ bằng phương pháp huỳnh quang.

Các hợp chất hữu cơ dễ phát huỳnh quang hơn các chất vô cơ. Nói chung tất cả các chất dù là hữu cơ hay vô cơ đều có khả năng định lượng được bằng phương pháp huỳnh quang nếu như tìm được điều kiện thích hợp.

Trong các chất vô cơ, chỉ có một số nguyên tố có khả năng phát huỳnh quang trong dung dịch dưới dạng ion đơn (các muối urani và một số nguyên tố đất hiếm). Đối với hầu hết các chất vô cơ muốn phân tích bằng huỳnh quang đều phải chuyển chúng thành phức chất với các thuốc thử hữu cơ thích hợp.

Việc phân tích các nguyên tố bằng phương pháp huỳnh quang nhờ các thuốc thử hữu cơ dựa trên khả năng sau :

* Chuyển nguyên tố cần xác định thành hợp chất huỳnh quang bằng thuốc thử. Thuốc thử dư không phát huỳnh quang hoặc phát huỳnh quang rất yếu trong điều kiện kích thích hợp chất phức.

* Chuyển nguyên tố cần xác định thành hợp chất huỳnh quang, khả năng phát huỳnh quang của phức khác hẳn khả năng phát huỳnh quang của thuốc thử dư.

* Chiết các phức huỳnh quang ra khỏi dung dịch (để loại trừ ảnh hưởng của các chất lạ, thuốc thử dư ...).

* Xác định theo độ tắt huỳnh quang của chất phát quang. Sự tắt đó có thể do ion cần xác định làm phân hủy phức huỳnh quang tạo thành một phức bền hơn nhưng không phát huỳnh quang ; có thể do tạo với thuốc thử huỳnh quang thành hợp chất không phát huỳnh quang, ví dụ để xác định kẽm ta có thể cho tác dụng với dung dịch huỳnh quang rodamin có mặt thioxianat,

khi đó Zn^{2+} sẽ tạo thành phức kẽm – thioxianat – rodamin không phát huỳnh quang.

Một trong các phương pháp huỳnh quang gián tiếp là sử dụng hiện tượng huỳnh quang làm chỉ thị cho phép chuẩn độ. Chất chỉ thị huỳnh quang được áp dụng trong hầu hết các phương pháp phân tích thể tích như trung hòa, kết tủa, oxi hóa khử...

Để định lượng bằng phương pháp phát quang người ta cũng dùng các phương pháp so sánh, đường chuẩn và phương pháp thêm giống như các phương pháp trắc quang khác.

4. PHƯƠNG PHÁP QUANG PHỔ PHÁT XẠ

Để phân tích bằng phương pháp quang phổ phát xạ một chất nào đó trong một mẫu phân tích ta làm các bước sau :

a) Trước hết phải dùng một nguồn năng lượng để biến mẫu thành hơi rồi chuyển nguyên tố cần xác định thành nguyên tử (giai đoạn này gọi là quá trình nguyên tử hóa mẫu).

b) Tiếp theo dùng năng lượng để kích thích nguyên tử, chuyển nguyên tử lên trạng thái kích thích, ở trạng thái kích thích nguyên tử chỉ tồn tại ~ 10^{-8} giây, nó lập tức trở về trạng thái cơ bản và giải phóng ra những bức xạ.

c) Dùng một hệ thống phân li quang học để tách chùm bức xạ đó thành những tia đơn sắc, ứng với mỗi tia đơn sắc sẽ tạo ra một vạch phổ ; loại phổ này gọi là phổ phát xạ.

d) Dựa vào vị trí của vạch phổ ta có thể phân tích định tính được các nguyên tố có trong mẫu phân tích. Nếu đo cường độ vạch phổ thì ta có thể định lượng được nguyên tố cần phân tích.

Như vậy năng lượng kích thích quyết định sự xuất hiện vạch quang phổ ; còn cường độ vạch quang phổ là do số nguyên tử của nguyên tố khảo sát tức là nồng độ (có trong plasma là đám hơi nguyên tử giữa hai cực) quyết định.

Cường độ vạch quang phổ (I) liên hệ với nồng độ C bằng phương trình Schaibelomakin

$$I = aC^b$$

Trong đó a – hệ số tỉ lệ ; C – là nồng độ chất phân tích ; b – là hằng số thực nghiệm ; b = 1 khi nồng độ C nhỏ còn b < 1 khi C lớn. Vì vậy để có sự phụ thuộc tuyến tính giữa I và C, người ta thường dùng phương pháp phổ phát xạ để phân tích những chất có hàm lượng rất nhỏ.

Phương trình trên là phương trình cơ bản dùng trong phân tích định lượng bằng quang phổ phát xạ. Để ghi cường độ vạch quang phổ I người ta thường dùng kính ảnh.

4.1. Sự kích thích quang phổ

Muốn phân tích một mẫu bằng quang phổ phát xạ (QPPX) trước hết phải làm cho mẫu ấy trở thành nguồn phát xạ. Quá trình này gọi là quá trình kích thích quang phổ. Nguồn năng lượng dùng để kích thích quang phổ gọi là nguồn kích thích.

Tùy theo yêu cầu phân tích mà điều kiện kích thích có khác nhau. Chẳng hạn để phân tích định tính cần nguồn kích thích để tạo được phổ mà trên phổ đó có thể tìm thấy các vạch phổ đặc trưng (nhạy nhất) của nguyên tố cần phân tích mà không bị những vạch khác trùng lặp, cản trở. Nguồn kích thích hồ quang thoả mãn yêu cầu này vì nó tạo ra chủ yếu là các vạch phổ nguyên tử. Nhưng để phân tích định lượng thì đòi hỏi nguồn kích thích chẳng những có độ nhạy tốt mà còn phải đảm bảo độ lặp lại nữa. Nguồn kích thích cho độ nhạy tốt là nguồn cho ta những phổ mà cường độ vạch phổ thay đổi phù hợp với nồng độ của chất cần xác định trong một giới hạn nồng độ càng rộng càng tốt. Còn khả năng lặp lại tốt là ở những điều kiện hoàn toàn như nhau sẽ cho ta các vạch quang phổ có cường độ hay tỉ số cường độ của vạch phổ phân tích với vạch so sánh hoàn toàn như nhau.

Các nguồn kích thích thường dùng trong quang phổ phát xạ là :

1. Ngọn lửa đèn khí. Hỗn hợp khí dùng để đốt có thể khác nhau sẽ cho nhiệt độ khác nhau. Chẳng hạn :

Hỗn hợp khí	$H_2 + O_2$ cho ngọn lửa có nhiệt độ		2100^oC
–	C_2H_4 + không khí	–	2250^oC
–	$C_2H_4 + O_2$	–	3050^oC
–	Dixianozen + O_2	–	5000^oC

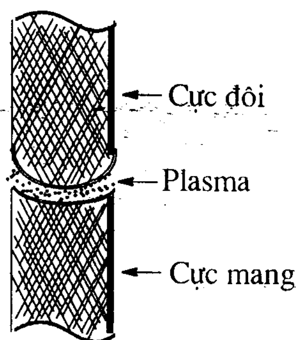
Dùng nguồn kích thích ngọn lửa đèn khí có ưu điểm là cho phép ta chọn được nhiệt độ kích thích tùy ý và nhiệt độ khá ổn định ; nhưng có nhược điểm là cường độ vạch phổ thay đổi rất nhiều khi thay đổi thành phần hỗn hợp mẫu phân tích.

2. Hồ quang điện một chiều. Đây là nguồn kích thích dùng trong định tính tốt nhất vì nó tạo ra chủ yếu là các vạch phổ nguyên tử.

Hồ quang điện một chiều đảm bảo độ nhạy tốt, nhưng do nhiệt độ cao nên điện cực bị ăn mòn nhanh làm cho khoảng cách giữa hai điện cực không được cố định trong quá trình phân tích, do đó điều kiện kích thích mẫu không ổn định dẫn tới độ lặp lại của phép phân tích rất tồi. Do vậy hồ quang điện một chiều chỉ dùng trong phân tích định tính.

3. Hồ quang điện xoay chiều

Hồ quang điện xoay chiều có độ nhạy tốt, đồng thời có độ lặp lại tốt, khí đốt cháy, các điện cực gần như không bị ăn mòn vì các điện cực liên tục được đổi dấu tuần hoàn. Do vậy hồ quang điện xoay chiều được dùng trong phân tích định lượng.



Hình 2.10. Các điện cực và sự xuất hiện plasma trong QPPX.

Ngoài các nguồn kích thích trên, người ta còn dùng các nguồn kích thích khác như tia điện, tia laze.

Hồ quang điện xuất hiện khi ta nối hai điện cực bằng than quang phổ (có khoảng cách d ÷ 4 mm) với một thế hiệu nổ ($U_{nổ}$ = 8 ÷ 15 kV). Nhiệt độ giữa hai điện cực rất nóng làm cho mẫu phân tích nóng chảy thành lỏng rồi thành hơi (hoặc thăng hoa từ rắn sang hơi ngay), sau đó các phân tử khí bị phân hủy thành các nguyên tử, các nguyên tử tiếp tục bị kích thích hay bị ion hóa, kết quả là ở khoảng giữa hai điện cực có một lớp khí gồm các nguyên tử, ion, các electron và cả các phân tử. Lớp hơi này rất nóng nên phát sáng. Người ta gọi lớp hơi đó là plasma nhiệt hay plasma hồ quang (hình 2.10).

4.2. Mẫu phân tích

Trong mẫu phân tích gồm 3 loại nguyên tố sau :

* Nguyên tố cần phân tích gọi là nguyên tố thứ nhất.

* Nguyên tố mà phổ của nó được dùng để so sánh với phổ của nguyên tố cần phân tích gọi là nguyên tố thứ hai.

* Các nguyên tố khác 2 nguyên tố trên có trong mẫu gọi là nguyên tố thứ ba.

Sự có mặt của nguyên tố thứ ba trong mẫu phân tích sẽ làm thay đổi điều kiện vật lý và hóa học trong quá trình làm bay hơi mẫu, cũng như quá trình kích thích, ion hóa mẫu, do đó làm thay đổi cường độ vạch phổ của nguyên tố cần phân tích. Ảnh hưởng của nguyên tố thứ ba có thể là tốt (làm tăng độ nhạy, độ chính xác của phép phân tích) nhưng cũng có thể là xấu. Do đó phân tích một mẫu bằng phương pháp quang phổ phát xạ trước hết phải nghiên cứu chọn nguyên tố so sánh. Nguyên tố so sánh phải có trạng thái phát xạ gần như nguyên tố phân tích (năng lượng kích thích của chúng không quá khác nhau, sự khác nhau không quá 0,06 eV) ; vạch phổ của chúng

không bị các vạch phổ khác gây nhiễu và khoảng cách giữa hai vạch phổ không quá xa nhau : Cường độ vạch phổ biến thiên tỷ lệ với nồng độ và ít bị ảnh hưởng khi điều kiện kích thích thay đổi.

Tiếp theo phải nghiên cứu ảnh hưởng của nguyên tố thứ ba để loại bỏ tác dụng xấu và tăng cường tác dụng tốt của nó trong quá trình phân tích. Trong phân tích QPPX người ta thường nghiên cứu đưa thêm các chất phụ gia vào mẫu phân tích. Chất phụ gia có tác dụng.

* Điều chỉnh quá trình bay hơi của mẫu cho phù hợp với đối tượng phân tích và điều kiện thí nghiệm.

* Loại bỏ hoặc hạn chế tối đa sự sai khác về cấu trúc và thành phần của mẫu là những nguyên nhân gây ra những sai số lớn trong phân tích định lượng.

* Ổn định plasma (nhiệt độ, áp suất v.v.)

Chất phụ gia thường dùng là các chất dễ bay hơi, dễ kích thích như : bột than quang phổ, bột grafit, các oxit hay muối halogenua của các kim loại kiềm, kiềm thổ. Chất phụ gia có tác dụng làm tăng nhanh sự bay hơi và đi vào plasma của nguyên tố phân tích được gọi là chất mang quang phổ ; còn chất phụ gia có tác dụng làm ổn định nhiệt độ của hồ quang thì gọi là chất đệm quang phổ.

4.3. Đo quang phổ

Để đo quang phổ người ta dùng máy quang phổ. Máy quang phổ gồm 3 bộ phận chính sau :

1. Bộ phận nguyên tử hóa mẫu : biến mẫu thành hơi, thành phân tử rồi thành nguyên tử, tạo thành plasma giữa hai điện cực và ở đó nguyên tử được kích thích.

2. Bộ phận phân li chùm sáng bức xạ phát ra thành phổ bằng lăng kính hay cách tử.

3. Bộ phận ghi đo phổ do máy phân tán ra được quan sát trực tiếp bằng mắt hoặc bằng cách chụp phổ đó lên kính ảnh hay ghi bằng tế bào quang điện hoặc tế bào nhân quang điện.

Trong phân tích quang phổ thường dùng nhất là phương pháp chụp phổ bằng kính ảnh khi đó trên kính ảnh sẽ xuất hiện các vạch phổ thuộc miền phải khảo sát, gây ra một độ đen tùy thuộc vào cường độ của vạch phổ.

Để phân tích định lượng, sau khi chụp phổ ta rửa kính ảnh bằng thuốc hiện hình và thuốc định hình rồi đo độ đen của vạch phổ trên máy vi quang kế.

4.4. Phân tích định tính bằng QPPX

4.4.1. Nguyên tắc

Nguyên tử của các nguyên tố hóa học khác nhau có cấu trúc khác nhau, khi bị kích thích các nguyên tử hay ion của chúng sẽ phát ra các bức xạ có bước sóng khác nhau. Chụp những bức xạ ấy thì sẽ thu được những vạch phổ đặc trưng cho mỗi nguyên tố. Dựa vào những vạch phổ đặc trưng ta có thể phát hiện được trong mẫu phân tích có những nguyên tố nào.

Phổ của mỗi nguyên tố có rất nhiều vạch (hàng trăm, hàng ngàn vạch, đối với Fe, W có tới dăm ngàn vạch). Khi phân tích ta chỉ chọn những vạch có cường độ lớn và không bị lẫn với vạch phổ của các nguyên tố khác. Thường người ta dùng các vạch phổ đặc trưng đó là những vạch phổ xuất hiện với nồng độ của nguyên tố bé nhất có nghĩa là khi giảm nồng độ chất phân tích xuống dần thì vạch phổ đặc trưng mất sau cùng, nên vạch phổ đặc trưng còn gọi là vạch phổ cuối cùng hay vạch phổ cơ bản.

4.4.2. Các phương pháp phân tích định tính

1. Phương pháp nhìn trực tiếp phổ bằng mắt (ít dùng). Đối với những nguyên tố có ít vạch phổ và các vạch phổ nằm trong

vùng khả kiến thì có thể cho các vạch phổ hiện lên màn chắn và quan sát trực tiếp bằng mắt hay qua kính lúp.

Ví dụ : Li có vạch 6708 Å (đỏ) và 6103 Å (da cam)

Na – 5893 Å (vàng)

K – 7682 Å (đỏ) và 7044 Å (tím)

2. Phương pháp dùng nguyên tố so sánh (cũng ít dùng). Ví dụ, muốn phát hiện Cu trong mẫu phân tích ta trộn nguyên tố Cu với bột than rồi chụp phổ của nó cùng với phổ của mẫu phân tích trên cùng một kính ảnh trong cùng một điều kiện. Sau khi chế hóa kính ảnh ta so sánh hai phổ với nhau trên máy chiếu xem mẫu phân tích có những vạch đặc trưng trùng với những vạch trong mẫu có đồng sẽ biết được trong mẫu phân tích có đồng hay không.

3. Phương pháp dùng Atlat (hay dùng nhất). Để tiết kiệm thời gian và mẫu chuẩn, người ta đã in sẵn những vạch phổ đặc trưng của các nguyên tố lên những tấm bìa cứng cùng với phổ của sắt (vì sắt có nhiều vạch phổ và các vạch phổ trải đều trên toàn thang bước sóng và các vạch phổ của sắt đã được xác định khá chính xác) làm vạch chuẩn. Những tấm bìa ấy gọi là Atlát. Khi cần định tính một mẫu nào đó, người ta chụp phổ của mẫu cùng với phổ của sắt lên cùng một kính ảnh. Sau khi chế hóa kính ảnh và để khô, dùng máy chiếu để chiếu phổ chụp được lên atlat sao cho hình chiếu của phổ sắt trùng với phổ sắt in trên atlat rồi so sánh các vạch phổ của mẫu phân tích với các vạch phổ của atlat của các nguyên tố để tìm các nguyên tố có trong mẫu phân tích.

4.5. Phân tích bán định lượng

Khi phân tích một nguyên tố nào đó trong một mẫu trước hết cần phải nghiên cứu để tìm điều kiện phân tích tốt nhất đã. Các điều kiện đó là : Chuẩn bị mẫu (mẫu đầu và mẫu phân tích, hai loại mẫu này phải có thành phần hóa học dạng hợp chất, cấu

trúc và khoảng nồng độ gần đồng nhất với nhau). Chuẩn bị điện cực, kính ảnh (phải khảo sát tính chất của kính ảnh qua đường cong đặc trưng của kính ảnh để chọn cường độ và thời gian chiếu sáng, khe sáng sao cho thích hợp với miền chụp vừa của kính ảnh). Khảo sát đường cong bay hơi của mẫu (để chọn nhiệt độ, thời gian kích thích và chiếu sáng thích hợp). Chọn chất phụ gia và tỉ lệ chất phụ gia thích hợp v.v.

Để phân tích bán định lượng ta dùng các phương pháp sau :

1. Phương pháp cặp vạch đồng nhất

Ví dụ : Cần định lượng nguyên tố Z trong mẫu phân tích.

Trước hết phải chọn nguyên tố G làm nguyên tố so sánh, lượng nguyên tố G phải đủ lớn, có nhiều vạch phổ.

Chuẩn bị một số mẫu chuẩn (mẫu đầu) trong đó có hàm lượng nguyên tố Z là Z_1, Z_2, Z_3 ... Z_n.

Các mẫu chuẩn và mẫu phân tích (Z_x) có lượng nguyên tố G như nhau, chụp phổ của mẫu phân tích, và các mẫu chuẩn trong cùng điều kiện trên cùng kính ảnh. Mỗi phổ ta tìm 1 vạch phổ Z ở một bước sóng nhất định rồi đo độ đen của vạch phổ này xem bằng độ đen của vạch phổ nào của G trên phổ : Lập bảng cặp vạch phổ có độ đen đồng nhất ấy :

Ví dụ : Z_1, Z_2, Z_3, Z_4 ... Z_x

ứng với G_2 G_3, G_6, G_1 ... G_3

Ta có cặp $Z_2 - G_3$

và cặp $Z_x - G_3$ suy ra $Z_x = Z_2$.

2. Phương pháp so sánh vạch phổ

Thí dụ : Muốn xác định nguyên tố Z trong mẫu phân tích, ta chuẩn bị 1 dãy mẫu đầu có hàm lượng Z_1, Z_2, Z_3 ...

Chụp phổ của mẫu chuẩn xen kẽ với mẫu phân tích :

Z_1, Z_x, Z_2, Z_x, Z_3, Z_x ... trên cùng một kính ảnh trong cùng điều kiện. Sau đó đo độ đen của vạch phổ tại 1 bước sóng đã

chọn xem độ đen của mẫu phân tích trùng với độ đen của vạch phổ tương ứng với mẫu đầu nào thì Z_x bằng với lượng Z có trong mẫu đầu đó.

3. Phương pháp dựa vào số vạch hiện trên phổ

Phương pháp này dựa trên nguyên tắc sau : đối với mỗi nguyên tố, ứng với mỗi nồng độ có một số lượng vạch phổ xuất hiện.

Cách làm như sau : Chuẩn bị một loạt mẫu chuẩn có lượng chất cần phân tích tăng dần. Đem chụp phổ rồi dùng máy chiếu đếm số vạch và lập bảng liệt kê số vạch phổ ứng với từng nồng độ, chụp mẫu phân tích và cũng đếm số vạch, rồi đối chiếu với bảng liệt kê suy ra nồng độ của chất trong mẫu phân tích.

4.6. Phân tích định lượng

Trong phân tích định lượng, để giảm bớt sai số, ta không đo độ đen tuyệt đối (S) của vạch phổ mà người ta đo hiệu số độ đen (ΔS) của hai vạch phổ (1 vạch của nguyên tố phân tích và 1 vạch của nguyên tố so sánh, hai vạch này gọi là cặp vạch phân tích).

$$\Delta S = S_Z - S_G$$

và lập đồ thị $\Delta S = f(\lg C)$, đó là đường chuẩn.

1. Phương pháp ba mẫu đầu

Mẫu đầu được chuẩn bị phải thỏa mãn các điều kiện sau.

+ Thành phần hóa học và cấu trúc gần giống mẫu phân tích.

+ Lượng nguyên tố phân tích cho vào phải chính xác.

+ Cách chế luyện phải gần đồng nhất với mẫu phân tích.

+ Lượng nguyên tố so sánh trong các mẫu đầu và mẫu phân tích phải như nhau.

Ta lấy ví dụ cụ thể sau, xác định hàm lượng của Mg trong hợp kim silumin. Trong hợp kim này hàm lượng của Mg nằm

trong khoảng 0,1 – 0,5%, hàm lượng Al là chủ yếu. Ta chọn Al làm nguyên tố so sánh.

* Chuẩn bị 3 mẫu đầu.

Mẫu 1	Mg 0,1%	Còn các thành phần khác như Al và Si trong cả 3 mẫu đều giống với
2	0,3%	mẫu phân tích
3 :	0,5%	Chế luyện giống mẫu phân tích.

* Chụp phổ của 4 mẫu : 3 mẫu đầu và mẫu phân tích trên cùng một kính ảnh và cùng một điều kiện.

* Chế hóa kính ảnh và chọn bước sóng để đo độ đen của các vạch, đối với Mg chọn vạch 2791 Å còn Al 2816 Å.

* Các giá trị độ đen đo được ghi trong bảng sau :

Mẫu	S_{Mg}(x100)	S_{Al}(x20)	ΔS	%Mg	lg%Mg
1	0,774	1,248	−0,474	0,1	−1
2	1,216	1,208	+0,008	0,3	−0,52
3	1,408	1,187	+0,221	0,5	−0,301
Mẫu phân tích (4)	1,114	1,208	−0,94	x ?	

* Lập đồ thị chuẩn ΔS–lg%Mg (hình 2.11).

Dựa vào giá trị ΔS của mẫu phân tích −0,094, dùng đường chuẩn ta tính được lg%Mg trong mẫu phân tích bằng −0,62.

Ta có : lg%Mg = −0,62 = $\bar{1}$,38.

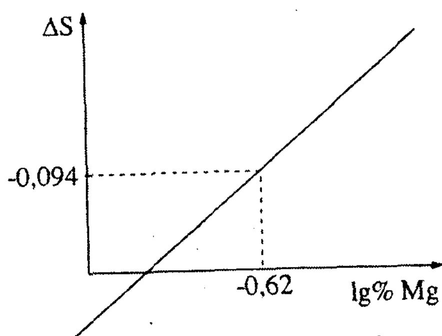
Tra đối logarit ta được %Mg = 0,24.

Vậy hàm lượng của magie có trong mẫu phân tích là 0,24%.

2. Phương pháp thêm

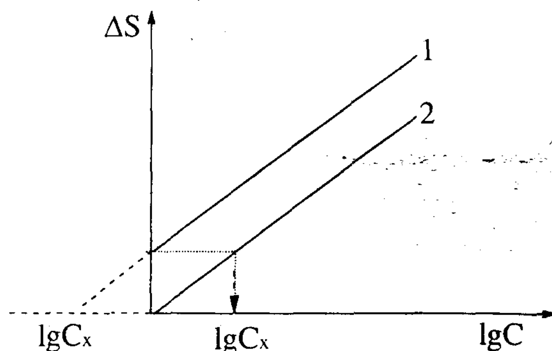
Cũng giống phương pháp thêm trong trắc quang, nó được dùng khi lượng chất phân tích trong mẫu nhỏ, dùng phương pháp

này có thể loại trừ được ảnh hưởng của các chất lạ đồng thời cũng để kiểm tra độ chính xác của phép phân tích.



Hình 2.11. Đồ thị xác định Mg bằng phương pháp ba mẫu đầu.

Nguyên tắc của phương pháp như sau : chuẩn bị 1 dãy mẫu, trong dãy đó lượng chất phân tích (C_x) như nhau, nhưng thêm vào các mẫu một lượng chất phân tích (cùng dạng với chất phân tích trong mẫu phân tích) khác nhau rồi đem chụp phổ và đo ΔS như trên. Lập đồ thị ΔS – lgC ta sẽ tính được giá trị lgC_x từ đó tính được C_x (hình 2.12).



Hình 2.12. Đồ thị xác định lượng chất bằng phương pháp thêm.

5. PHƯƠNG PHÁP PHỔ HẤP THỤ NGUYÊN TỬ

5.1. Mở đầu

Nếu ta chiếu một chùm tia sáng có bước sóng xác định vào đám hơi nguyên tử thì các nguyên tử tự do sẽ hấp thụ các bức xạ có bước sóng ứng đúng với những tia bức xạ mà nó có thể phát ra được trong quá trình phát xạ. Phổ sinh ra trong quá trình này gọi là phổ hấp thụ nguyên tử.

Nghiên cứu sự phụ thuộc cường độ một vạch phổ hấp thụ của một nguyên tố vào nồng độ C của nguyên tố đó trong mẫu phân tích, người ta rút ra được kết luận sau : trong một vùng nồng độ C nhỏ, mối quan hệ giữa cường độ vạch phổ hấp thụ và số nguyên tử của nguyên tố đó trong đám hơi cũng tuân theo định luật Lămbe - Bia. Nghĩa là nếu cho chùm sáng có cường độ I_o qua đám hơi có số nguyên tử tự do là N và bề dầy là b thì :

$$A = \lg \frac{I_o}{I_t} = K_\lambda Nb$$

A - mật độ quang, chính là độ tắt nguyên tử của chùm sáng cường độ I_o sau khi qua môi trường hấp thụ còn lại là I_t.

b - bề dày của lớp hấp thụ, trong máy đo phổ hấp thụ nguyên tử thì đó là chiều dài của đèn nguyên tử hóa hay cuvet graphit nên b là không đổi.

N - số nguyên tử trong môi trường hấp thụ.

K_λ - hệ số hấp thụ nguyên tử tại vạch phổ có bước sóng λ. K_λ đặc trưng riêng cho từng vạch phổ hấp thụ và mỗi nguyên tố.

Vì b = const nên $A = K_\lambda N$.

Giữa N là số nguyên tử trong môi trường hấp thụ với nồng độ C của nguyên tố trong mẫu phân tích có mối quan hệ với nhau. Mối quan hệ này rất phức tạp, nó phụ thuộc vào các điều kiện nguyên tử hóa mẫu, thành phần vật lý, hóa học của nguyên

tố ở trong mẫu. Nhiều kết quả thực nghiệm chỉ ra rằng, trong một giới hạn nhất định của nồng độ C, thì mối quan hệ giữa N và C được biểu diễn theo công thức :

$$N = K_a C^d$$

Trong đó K_a là hằng số thực nghiệm, nó phụ thuộc vào tất cả các điều kiện hóa hơi và nguyên tử hóa mẫu, còn d được gọi là hằng số bản chất, nó phụ thuộc vào từng vạch phổ của từng nguyên tố, d có các giá trị bằng 1 và nhỏ hơn 1 ; d bằng 1 khi nồng độ C nhỏ và ứng với mỗi vạch phổ đều có một giá trị $C = C_o$ để d bắt đầu nhỏ hơn 1, tức là ứng với các nồng độ $C > C_o$ thì d luôn luôn nhỏ hơn 1.

Kết hợp 2 phương trình trên ta có :

$$A = aC^d$$

trong $a = K_\lambda . K_a$ được gọi là hằng số thực nghiệm, nó phụ thuộc vào tất cả các điều kiện thực nghiệm để nguyên tử hóa mẫu. Chính do thực tế này mà trong một phép đo định lượng xác định một nguyên tố phải luôn luôn giữ cho các điều kiện nguyên tử hóa mẫu ổn định và không đổi.

5.2. Nguyên tắc đo phổ hấp thụ nguyên tử

Để thực hiện phép đo phổ hấp thụ nguyên tử cần phải thực hiện các quá trình sau đây.

5.2.1. Quá trình nguyên tử hóa mẫu

Mục đích của quá trình này là tạo ra được đám hơi các nguyên tử tự do từ mẫu phân tích với hiệu suất cao và ổn định. Ta có thể nguyên tử hóa mẫu phân tích bằng ngọn lửa và bằng kỹ thuật nguyên tử hóa không ngọn lửa.

1. Nguyên tử hóa mẫu bằng ngọn lửa đèn khí

Ngọn lửa đèn khí có nhiệm vụ hóa hơi và nguyên tử hóa mẫu phân tích tạo ra đám hơi của các nguyên tử tự do. Ngọn lửa đèn khí phải thoả mãn các yêu cầu sau :

* Ngọn lửa phải làm nóng đều mẫu phân tích, hóa hơi và nguyên tử hóa mẫu phân tích với hiệu suất cao.

* Nhiệt độ ngọn lửa phải đủ lớn và có thể điều chỉnh được và phải ổn định theo thời gian. Nhiệt độ cao nhất của đèn khí chỉ đạt tới $3000^{o}C$ nên với những nguyên tố tạo thành hợp chất bền nhiệt thì hiệu suất nguyên tử hóa bằng ngọn lửa sẽ kém.

* Ngọn lửa phải thuần khiết, không sinh ra các vạch phổ phụ hay phổ nền quá lớn gây cản trở cho phép đo. Quá trình ion hóa và phát xạ xảy ra phải không đáng kể và ổn định.

* Bề dày ngọn lửa có thể điều chỉnh được khi cần thiết để tăng hay giảm bề dày của lớp hấp thụ, bề dày thay đổi được từ 2 - 15 cm.

Thành phần khí và nhiệt độ của ngọn lửa được dùng trong phổ hấp thụ nguyên tử.

Không khí :	propan	8 : 1,2	$2200^{o}C$
Không khí :	axetilen	4 : 1,5	$2450^{o}C$
Không khí :	hidro	4 : 3	$2100^{o}C$
Oxi :	axetilen	1 : 1	$2750^{o}C$
N_2O :	axetilen	2 : 1	$3000^{o}C$
N_2O :	propan	10 : 4	$2900^{o}C$
Không khí :	axetilen	4 : 2,2	$2300^{o}C$

Để nguyên tử hóa mẫu bằng đèn khí, trước hết ta phải chuẩn bị mẫu ở trạng thái dung dịch. Sau đó dẫn dung dịch mẫu vào ngọn lửa đèn khí để nguyên tử hóa mẫu và thực hiện phép đo. Quá trình nguyên tử hóa mẫu trong ngọn lửa xảy ra theo hai bước kế tiếp nhau. Bước một chuyển dung dịch mẫu thành các hạt nhỏ như sương mù cùng với khí mang và khí cháy, đó là các sol khí (aerosol) ; quá trình này gọi là quá trình aerosol hóa. Tốc độ dẫn dung dịch, dẫn khí và kỹ thuật thực hiện quá trình này ảnh hưởng trực tiếp đến kết quả phân tích. Sau đó

dẫn hỗn hợp aerosol vào đèn đốt để nguyên tử hóa. Khí mang là một trong hai khí để đốt, thường là không khí, oxi hay N_2O. Dưới tác dụng nhiệt ngọn lửa, trước hết làm bay hơi dung môi hòa tan mẫu và các chất hữu cơ (nếu có). Như vậy mẫu còn lại là các hạt rắn rất nhỏ trong ngọn lửa. Tiếp đó là quá trình hóa hơi và nguyên tử hóa các hạt rắn đó.

Song song với quá trình nguyên tử hóa, còn xảy ra quá trình phụ là sự ion hóa nguyên tố phân tích (đặc biệt là các nguyên tử của những nguyên tố có thế ion hóa thấp như các kim loại kiềm và kiềm thổ). Quá trình ion hóa sẽ làm giảm số nguyên tử tự do trong ngọn lửa nên làm giảm cường độ vạch phổ hấp thụ ; cần hạn chế quá trình này bằng cách giữ nhiệt độ ngọn lửa ổn định hoặc thêm vào mẫu một nguyên tố có thế ion hóa thấp hơn thế ion hóa của nguyên tố phân tích. Một quá trình phụ nữa cũng thường xảy ra dưới tác dụng nhiệt của ngọn lửa là sự kích thích phổ phát xạ của nguyên tử tự do.

Do vậy, để thu được kết quả phân tích chính xác, phải nghiên cứu và chọn được các điều kiện tối ưu cho quá trình nguyên tử hóa mẫu sao cho phù hợp với từng nguyên tố phân tích trong mỗi loại mẫu cụ thể, đó là :

* Thành phần và tốc độ của hỗn hợp khí đốt tạo ra ngọn lửa.

* Tốc độ dẫn dung dịch mẫu (thường vào khoảng 3 – 5 ml/phút)

* Chiều cao của đèn nguyên tử hóa

* Bề dày của môi trường hấp thụ

* Độ nhớt của dung dịch mẫu. Dung dịch phân tích và dung dịch dùng để lập đường chuẩn phải được chuẩn bị trong cùng điều kiện để có cùng thành phần hóa học, vật lý, đặc biệt là thành phần nền của mẫu, độ axit, loại axit dùng làm môi trường.

2. Nguyên tử hóa không ngọn lửa

Kỹ thuật nguyên tử hóa không ngọn lửa là quá trình nguyên tử hóa tức khắc trong thời gian rất ngắn nhờ năng lượng của dòng điện công suất lớn và trong môi trường khí trơ. Quá trình nguyên tử hóa này xảy ra theo ba giai đoạn kế tiếp nhau : sấy khô, tro hóa rồi nguyên tử hóa mẫu để đo và cuối cùng là làm sạch cuvet.

Kỹ thuật nguyên tử hóa không ngọn lửa cho phép nâng cao độ nhạy của phương pháp phân tích phổ hấp thụ nguyên tử lên rất nhiều, gấp hàng trăm hàng ngàn lần so với nguyên tử hóa bằng ngọn lửa. Song có nhược điểm là độ lặp lại của phép đo kém, ảnh hưởng của phổ nền rất lớn. Phép đo không ngọn lửa chỉ cần 1 lượng nhỏ mẫu (chỉ cần 20 – 50 μl). Lấy mẫu vào cuvet graphit (hay thuyền tantan). Nguồn năng lượng thường dùng là dòng điện có thế hiệu thấp (~ 12V) nhưng có cường độ cao (50 – 500A) hay năng lượng của dòng cao tần cảm ứng. Dưới tác dụng của nguồn năng lượng này, cuvet chứa mẫu phân tích sẽ được nung đỏ tức khắc và mẫu sẽ được nguyên tử hóa.

5.2.2. Nguồn phát bức xạ đơn sắc

Muốn thực hiện phép đo phổ hấp thụ nguyên tử, cần phải có nguồn phát tia bức xạ đơn sắc của nguyên tố cần phân tích để chiếu qua đám hơi nguyên tử tự do (môi trường hấp thụ). Nguồn phát tia bức xạ đơn sắc phải thoả mãn các yêu cầu sau :

* Nguồn phát tia bức xạ đơn sắc tạo ra phải là các tia phát xạ nhạy của nguyên tố phân tích. Chùm tia phát xạ phải có cường độ (I_o) ổn định, lặp lại được trong nhiều lần đo khác nhau trong cùng điều kiện và phải điều chỉnh được để có cường độ cần thiết cho mỗi phép đo.

* Nguồn phát tia bức xạ phải tạo ra được chùm tia phát xạ thuần khiết, chỉ bao gồm một số vạch nhạy của nguyên tố phân tích. Phổ nền của nó phải không đáng kể.

* Nguồn phát tia bức xạ phải tạo ra được chùm tia sáng có cường độ cao, nhưng phải bền theo thời gian và không bị các yếu tố vật lý khác gây nhiễu, không bị ảnh hưởng bởi các dao động của điều kiện làm việc. Ngoài ra không quá đắt và không quá phức tạp khi sử dụng.

Hiện nay trong phép đo phổ hấp thụ nguyên tử, người ta dùng chủ yếu ba loại nguồn phát tia bức xạ đơn sắc sau :

- Đèn Catot rỗng (HCL - Hollow Cathode Lamp)
- Đèn phóng điện không điện cực (EDL)
- Đèn phát phổ liên tục có biến điệu (D_2 - Lamp ; W - Lamp).

Trong ba loại đó, đèn HCL được dùng nhiều nhất. Khi phân tích một số nguyên tố, đặc biệt là các nguyên tố phi kim thì đèn EDL lại cho độ nhạy hơn đèn HCL (As, Bi, Cd, Hg, P, Pb, Sb, Se, Sn, Te, Tl và Zn). Đèn phát phổ liên tục có biến điệu mới được sử dụng trong mấy năm gần đây nhưng lại có nhiều ưu việt trong các máy nhiều kênh và quá trình phân tích tự động liên tiếp nhiều nguyên tố.

5.2.3. Quá trình ghi đo

Gồm hệ thống phân lý ánh sáng sau khi bị hấp thụ, detector, bộ khuếch đại và ghi đo.

Nhờ một hệ thống máy quang phổ, người ta thu, phân ly và chọn vạch phổ hấp thụ một nguyên tố cần nghiên cứu để đo cường độ của nó. Cường độ đó chính là tín hiệu hấp thụ của vạch phổ. Trong một giới hạn nhất định của nồng độ, giá trị cường độ này là phụ thuộc tuyến tính vào nồng độ C của nguyên tố ở trong mẫu phân tích. Cường độ của các vạch phổ hấp thụ sau khi được detector ghi nhận và khuếch đại sẽ được đưa sang hệ thống chỉ thị, ở đây nó được khuếch đại tiếp và được xử lý để có được cường độ thực của vạch phổ hấp thụ. Để ghi cường độ vạch phổ hấp thụ ta có thể dùng :

* Đo cường độ của vạch phổ hấp thụ được biểu thị theo thang đo mật độ quang A bằng cách :

+ Đọc giá trị A trực tiếp trên thang đo theo độ lệch của kim chỉ

+ Đọc giá trị A hiện trên màn digital

* Ghi cường độ vạch phổ ở dạng pic. Cường độ của vạch phổ sẽ tỷ lệ với chiều cao (h) của pic hay diện tích của pic (S). Khi đó trong một giới hạn nhất định nồng độ C của nguyên tố phân tích, chúng ta luôn luôn có biểu thức :

$$h = KC \text{ hay } S = KC$$

* Cường độ vạch phổ thu được có thể in ngay trên máy in theo từng lần đo và sau đó có giá trị trung bình của n lần đo.

5.3. Các phương pháp phân tích định lượng bằng quang phổ hấp thụ nguyên tử

Cơ sở của phương pháp phân tích định lượng dựa vào phương trình cơ bản :

$$A = aC^d$$

Trong giới hạn nồng độ thấp d = 1 thì quan hệ giữa A và C là tuyến tính.

5.3.1. Chuẩn bị các mẫu đầu để dựng đường chuẩn A = f(C)

Mẫu đầu để dựng đường chuẩn phải thoả mãn các điều kiện sau :

* Các mẫu đầu phải có trạng thái vật lí và hóa học như mẫu phân tích, có như thế mới loại trừ được ảnh hưởng của thành phần mẫu đến kết quả phân tích.

* Các mẫu đầu và mẫu phân tích phải được xử lý và chế hóa trong điều kiện như nhau.

* Các mẫu đầu phải bền, không bị thay đổi thành phần sau khi chế hóa và bảo quản để dùng lâu dài. Không bị sa lắng, phân

hủy hay tạo thành các chất khác làm thay đổi thành phần của mẫu đầu.

* Nồng độ của các nguyên tố phân tích trong các mẫu đầu phải rất chính xác theo yêu cầu của phương pháp phân tích. Khoảng nồng độ của dãy mẫu đầu phải được phân bố đều khắp trong vùng tuyến tính của phép đo và nồng độ của các mẫu phân tích phải nằm trong khoảng đó.

5.3.2. Phương pháp đồ thị chuẩn

Nguyên tắc của phương pháp này cũng giống như trong phân tích trắc quang và quang phổ phát xạ, dựa vào dãy mẫu đầu (ít nhất là 3 mẫu nên còn gọi là phương pháp ba mẫu đầu) để lập đồ thị chuẩn A = f(C) rồi nhờ đường chuẩn này và giá trị Ax để xác định nồng độ Cx của nguyên tố cần phân tích. Ví dụ, ta chuẩn bị các mẫu đầu có nồng độ nguyên tố X cần xác định C_1, C_2, C_3, C_4, C_5 và mẫu phân tích có nồng độ C_{x1}, C_{x2}, ... Sau đó chọn các điều kiện thích hợp và đo cường độ của một vạch phổ hấp thụ của nguyên tố phân tích trong các mẫu đầu và mẫu phân tích, giả sử ta được các giá trị A_1, A_2, A_3, A_4, A_5 và A_{x1}, A_{x2} ... Lập đồ thị chuẩn A = f(C) ; dùng đồ thị này và căn cứ vào các giá trị A_{x1}, A_{x2} ... ta sẽ tính được C_{x1}, C_{x2}. Dùng phương pháp này ta có thể phân tích hàng loạt mẫu song trong nhiều trường hợp ta không thể chuẩn bị được các mẫu đầu hoàn toàn giống với mẫu phân tích, đặc biệt khi mẫu phân tích có thành phần phức tạp, chưa biết chính xác, khi đó kết quả phân tích sẽ gặp sai số lớn. Để khắc phục nhược điểm này ta dùng phương pháp thêm.

5.3.3. Phương pháp thêm

Nguyên tắc của phương pháp này là dùng ngay mẫu phân tích làm nền để chuẩn bị mẫu đầu bằng cách lấy một lượng mẫu phân tích nhất định (C_x) rồi thêm vào đó những lượng chính xác nguyên tố cần xác định theo từng bậc nồng độ, chẳng hạn C_1, C_2, C_3, ... (tăng theo cấp số cộng) ; ta được dãy mẫu đầu :

$$C_x \; ; \; C_x + C_1 \; ; \; C_x + C_2 \; ; \; C_x + C_3, \ldots$$

Chọn các điều kiện thí nghiệm thích hợp và một vạch phổ của nguyên tố cần phân tích, tiến hành ghi cường độ hấp thụ của vạch phổ đó cho tất cả các mẫu được các giá trị tương *ứng là* A_x, A_1, A_2, A_3 ... Dựng đường chuẩn A (trục tung) theo C_1, C_2, C_3 ... (trên trục hoành). Đường này cắt trục tung tại điểm có tọa độ (A_x, O) (xem hình 2.13). Để xác định giá trị C_x ta làm như sau :

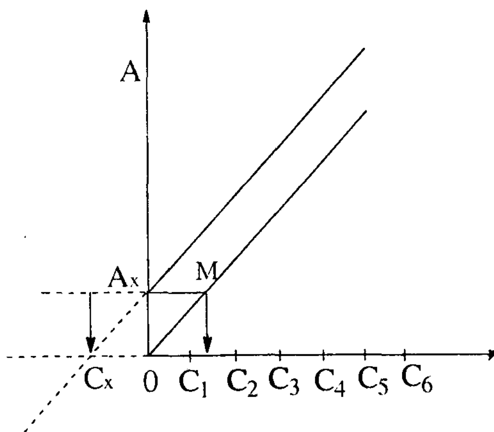
– Kéo dài đường chuẩn về phía trái, nó cắt trục hoành tại điểm C_x, đoạn OC_x chính là giá trị nồng độ C_x cần tìm.

– Từ gốc tọa độ kẻ đường thẳng song song với đường chuẩn, từ điểm A_x kẻ đường song song với trục hoành nó cắt đường song song với đường chuẩn ở điểm M. Từ M hạ đường vuông góc với trục hoành tại điểm C_x và đoạn OC_x cũng chính là giá trị nồng độ C_x phải tìm.

Phương pháp thêm có ưu điểm :

– Quá trình chuẩn bị mẫu rất dễ dàng, không cần phải dùng những hóa chất tinh khiết cao để chuẩn bị dãy mẫu nhân tạo, loại trừ được hoàn toàn ảnh hưởng về thành phần cũng như cấu trúc vật lý của các chất tạo thành mẫu (matrix effect).

– Phương pháp này được dùng để phân tích các lượng vết và cũng để kiểm tra độ lặp lại và độ chính xác của phương pháp.



Hình 2.13. Đồ thị chuẩn để định lượng bằng phương pháp thêm.

5.4. Những ưu điểm, nhược điểm và phạm vi ứng dụng của phép đo phổ hấp thụ nguyên tử

5.4.1. Các ưu điểm

– Phép đo phổ hấp thụ nguyên tử có độ nhạy và độ chọn lọc cao. Gần 60 nguyên tố hóa học có thể xác định được bằng phương pháp này với độ nhạy 10^{-4} – 10^{-5}%, nếu dùng kỹ thuật nguyên tử hóa không ngọn lửa có thể đạt tới n.10^{-7}%.

Vì vậy phương pháp này được sử dụng nhiều để phân tích các lượng vết trong các đối tượng y học ; sinh học, nông nghiệp và kiểm tra các chất có độ tinh khiết cao.

Do phương pháp có độ nhạy cao nên trong nhiều trường hợp không phải làm giàu nguyên tố cần xác định nên tốn ít mẫu, tốn ít thời gian và không cần phải dùng nhiều hóa chất tinh khiết cao khi làm giàu mẫu nên tránh được sự nhiễm bẩn mẫu khi xử lý qua các giai đoạn phức tạp.

– Kết quả phân tích ổn định, sai số nhỏ (không quá 15% với vùng nồng độ cỡ ppm). Với các trang thiết bị hiện nay, người ta có thể xác định đồng thời hay liên tiếp nhiều nguyên tố trong cùng một mẫu.

5.4.2. Các nhược điểm

– Để thực hiện phép đo phổ hấp thụ nguyên tử cần phải có một hệ thống máy tương đối đắt tiền.

– Vì phép đo có độ nhạy cao nên sự nhiễm bẩn có ý nghĩa đối với phân tích các lượng vết. Vì thế môi trường không khí phòng thí nghiệm phải không có bụi. Các dụng cụ, hóa chất dùng trong phép đo phải có độ tinh khiết cao.

– Bằng phương pháp phân tích này chỉ cho biết thành phần nguyên tố của chất trong mẫu phân tích chứ không cho biết trạng thái liên kết của nguyên tố ở trong mẫu. Vì thế nó chỉ là phương pháp phân tích thành phần nguyên tố.

5.4.3. Đối tượng và phạm vi ứng dụng

Đối tượng chính của phương pháp phân tích phổ hấp thụ nguyên tử là xác định lượng vết các kim loại trong các hợp chất vô cơ và hữu cơ với các đối tượng khác nhau. Đến nay người ta có thể định lượng được hầu hết các kim loại (khoảng 60 nguyên tố) và một số phi kim đến hàm lượng cỡ ppb, với sai số không quá 15%. Các phi kim như C, Cl, O, N, S chưa xác định được bằng phương pháp này vì các vạch phổ phân tích của các phi kim này thường nằm ngoài vùng phổ của các máy hấp thụ nguyên tử thông dụng (190 - 900 nm), chẳng hạn, C : 165,70 ; N : 134,70 ; O : 130,20 ; Cl : 134,78 ; S : 180,70 nm.

Chương III

CÁC PHƯƠNG PHÁP TÁCH VÀ LÀM GIÀU

Trong hóa học phân tích, các phương pháp tách và làm giàu lượng vết các nguyên tố có ý nghĩa cực kỳ quan trọng. Bởi lẽ các phương pháp phân tích hiện có bị hạn chế về độ nhạy và độ chọn lọc. Khi phân tích các kim loại, các hợp kim, các vật liệu bán dẫn, các loại quặng, các loại thuốc thử hóa học ... bằng các phương pháp phân tích công cụ, độ nhạy và tính chọn lọc bị giảm đi do ảnh hưởng của các chất có thành phần chủ yếu.

Sự kết hợp phương pháp làm giàu với các phương pháp phân tích công cụ đã mở ra khả năng xác định vết nguyên tố, đã làm tăng độ nhạy của phương pháp phân tích lên rất nhiều, còn việc sử dụng sự tạo phức cho phép nâng cao được tính chọn lọc của phương pháp.

Để xác định các tạp chất và các lượng vết, người ta thường hay dùng các phương pháp khác nhau để tách và làm giàu những lượng vết của các nguyên tố cần xác định. Các phương pháp tách và làm giàu sau thường dùng :

1. Kết tủa các hợp chất khó tan và cộng kết.
2. Tách bằng điện hóa.
3. Chiết.
4. Cất các chất dễ bay hơi.
5. Tách bằng sắc ký ...

1. PHƯƠNG PHÁP TÁCH BẰNG KẾT TỦA CỦA HỢP CHẤT KHÓ TAN VÀ CỘNG KẾT

Lý thuyết về phương pháp kết tủa đã được trình bày trong chương IV phần I.

Để tách các ion của các nguyên tố vi lượng bằng kết tủa, người ta thường dùng chất góp để cộng kết lượng vết nguyên tố cần xác định – vì hàm lượng chất cần tách quá nhỏ đến nỗi khi dùng các phương pháp kết tủa thông thường bằng các thuốc thử nhạy nhất cũng không kết tủa nổi, nhưng khi dùng chất góp có thể kết tủa định lượng được.

Thí dụ, muốn kết tủa các tạp chất kim loại, ta dùng chất góp là hidroxit hay muối cacbonnat bazơ của sắt (III), được tạo thành khi cho Na_2CO_3 tác dụng với dung dịch có Fe^{3+}. Trong quá trình tạo thành hidroxit sắt (III), tất cả các kim loại thông thường có trong mẫu đều được kết tủa cùng với chất góp.

Khi làm kết tủa lượng vết các cation, nếu không xảy ra sự tạo phức của chúng và nếu pH của dung dịch cao hơn giá trị pH kết tủa các hidroxit 2 – 3 đơn vị thì trong kết tủa chất góp (chất góp là $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$ v.v.), các tạp chất sẽ được lôi cuốn hoàn toàn vào kết tủa hidroxit. Sự cộng kết định lượng các cation lạ không phụ thuộc vào tích số tan T của các hidroxit của chúng có đạt hay không. Để dùng làm chất góp có thể chọn một hidroxit khó tan ; một sunfua hay kết tủa của bất kỳ một kim loại nào với một chất hữu cơ. Cấu tử vi lượng tạo thành dung dịch rắn với chất góp hoặc thay thế các cation của cấu tử có lượng lớn trong cấu trúc của kết tủa, khi đó có lẽ cấu tử vi lượng được phân bố trong toàn bộ thể tích của kết tủa.

Dùng chất hữu cơ để kết tủa cộng kết có thể kết tủa được những lượng vết nhỏ tới 10^{-5} – 10^{-8}%. Kết tủa được tạo thành là do tác dụng của các cation (hay anion) với các muối của ion hữu cơ ngược dấu có khối lượng phân tử lớn. Dùng chất hữu cơ để kết tủa có ưu điểm hơn so với chất vô cơ và kết tủa dễ lọc, dễ

rửa, bằng cách thay đổi pH của dung dịch có thể tiến hành kết tủa lần lượt và tách được nhiều cation khác nhau bằng cùng chất kết tủa hữu cơ. Một ưu điểm nổi bật là các phần hữu cơ của các chất góp dễ dàng bị phân hủy khi đốt cháy và khi nung kết tủa nên ta dễ thu được nguyên tố cộng kết ở trạng thái được làm giàu và dưới dạng tinh khiết. Mặt khác các chất cộng kết hữu cơ còn cho khả năng cộng kết được lượng vết các nguyên tố khi có mặt lượng lớn các nguyên tố khác.

Vì vậy, sự cộng kết bằng các chất cộng kết vô cơ hay hữu cơ là một trong các phương pháp hữu hiệu để làm giầu các nguyên tố.

Chưa có lý thuyết thống nhất về cộng kết. Song người ta phân biệt một số dạng của các quá trình cộng kết, đó là sự hấp lưu và sự hấp phụ các ion hoặc các hợp chất của nguyên tố được cộng kết trên bề mặt chất cộng kết; sự tạo thành các dung dịch rắn giữa các cấu tử ; sự hình thành các trung tâm kết tinh do các hợp chất của nguyên tố được cộng kết tại trung tâm đó xảy ra sự sắp xếp chất cộng kết được tách ra ; các quá trình trao đổi ion v.v. Có lẽ bản chất của quá trình cộng kết chủ yếu là do sự lôi cuốn các nguyên tố vi lượng vào kết tủa, phụ thuộc vào nhiều yếu tố và vào phương pháp làm giàu.

Trong phân tích người ta thường kết hợp việc cộng kết để tách và làm giàu với việc xác định bằng các phương pháp phân tích quang học hay điện hóa.

2. CÁC PHƯƠNG PHÁP TÁCH ĐIỆN HÓA

Các phương pháp tách điện hóa dựa vào việc tách chất cần xác định trên điện cực trơ dưới dạng nguyên tố hoặc kết tủa không tan khi cho dòng điện một chiều đi qua dung dịch phân tích. Lý thuyết của phương pháp tách điện hóa đã trình bày chi tiết trong chương 1 phần III.

Ngày nay, các phương pháp tách điện hóa được dùng để tách các hợp chất của nhiều nguyên tố hóa học và là các phương pháp rất hữu hiệu, vì chúng không đòi hỏi phải đưa thêm các chất lạ vào dung dịch phân tích. Dùng các phương pháp tách điện hóa khác nhau với các điện cực là platin hay các cực khác, cùng với catôt thủy ngân và dùng phương pháp nội điện phân có thể tách được các cation nhôm, titan, ziriconi, vanadi, uran khỏi các cation crom, sắt, coban, niken, đồng, bạc, cadimi, giecmani, molipden, thiếc, bitmut và các nguyên tố khác. Cũng có thể tách các tạp chất khỏi các cấu tử chính khi phân tích các kim loại màu, các hợp kim của chúng v.v.

Bằng phương pháp tách điện hóa có thể tách được các hỗn hợp phức tạp gồm nhiều ion khác nhau, chúng có khả năng bị kết tủa điện hóa bằng cách chọn chất điện li thích hợp hoặc tiến hành điện phân có sự điều chỉnh tự động thế điện cực.

Có thể làm giàu các vi tạp chất cỡ 10^{-6} – 10^{-8}% bằng phương pháp cực phổ. Nguyên tắc của phương pháp này là tích góp nguyên tố cần xác định bằng cách điện phân trước trên điện cực tĩnh. Để làm giàu bằng phương pháp điện hóa, người ta đã nghiên cứu thành công cực phổ hỗn hống xác định các tạp chất có hàm lượng 10^{-3} – 10^{-7}% trong kẽm, nhôm, indi, thiếc, asen, gali, trong các muối urani, trong các thuốc thử loại tinh khiết hóa học, trong các đối tượng sinh học, trong các sản phẩm thực phẩm v.v.

3. TÁCH BẰNG PHƯƠNG PHÁP CHIẾT

3.1. Một số khái niệm chung

3.1.1. Định nghĩa về chiết

Chất A tan được trong hai dung môi 1 và 2 không trộn lẫn với nhau. Chất A sẽ phân bố giữa hai dung môi tới khi đạt cân bằng

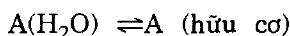


$$A(1) \rightleftharpoons A\ (2)$$

Trong đó A(1) là A trong dung môi 1 ; A(2) là A trong dung môi 2. Sự chuyển chất tan từ dung môi này sang dung môi khác không trộn lẫn nhau được gọi là sự chiết. Trong thực tế dung môi (1) thường là nước, còn dung môi (2) là dung môi hữu cơ không tan trong nước.

3.1.2. Hằng số phân bố (D)

Khi chiết chất A từ tướng nước sang dung môi hữu cơ. Sự phân bố của A giữa hai tướng nước và hữu cơ được diễn đạt bằng cân bằng sau :



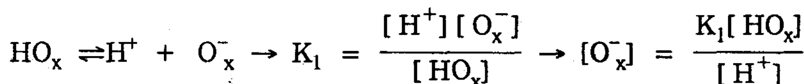
$$A(H_2O) \rightleftharpoons A \text{ (hữu cơ)}$$

Áp dụng định luật tác dụng khối lượng vào cân bằng trên ta có hằng số phân bố D.

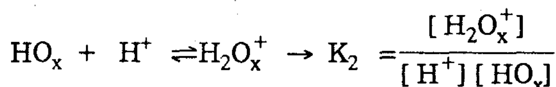
$$D = \frac{[A]_{HC}}{[A]_{H_2O}}$$

D là hằng số phân bố của A giữa 2 tướng, nó chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ, không phụ thuộc vào nồng độ tổng cộng của A.

Định luật trên chỉ đúng khi A ở trong hai tướng (nước và hữu cơ) đều cùng một dạng. Nếu A trong hai dung môi 1 và 2 ở các dạng khác nhau thì khi đó phải dùng hằng số phân bố điều kiện D' là tỷ số tổng nồng độ tất cả các dạng của chất A trong hai dung môi. Thí dụ, chiết 8-oxiquinolin (HO_x) trong tướng nước bằng clorofom. Trong tướng $CHCl_3$ nó chỉ ở dạng HO_x, nhưng trong tướng nước nó nằm cả ở các dạng HO_x, $H_2O_x^+$, O_x^- do trong tướng nước HO_x có các cân bằng sau.



$$HO_x \rightleftharpoons H^+ + O_x^- \rightarrow K_1 = \frac{[H^+][O_x^-]}{[HO_x]} \rightarrow [O_x^-] = \frac{K_1[HO_x]}{[H^+]}$$



$$HO_x + H^+ \rightleftharpoons H_2O_x^+ \rightarrow K_2 = \frac{[H_2O_x^+]}{[H^+][HO_x]}$$



$$\rightarrow [H_2O_x^+] = K_2\ [H^+][HO_x]$$

Trong điều kiện này, hằng số phân bố điều kiện sẽ là :

$$D' = \frac{[HO_x]_{CHCl_3}}{[HO_x]_{H_2O} + [H_2O_x^+]_{H_2O} + [O_x^-]_{H_2O}},$$ để cho gọn ta không ghi trên H_2O.

$$D' = \frac{[HO_x]_{CHCl_3}}{[HO_x] + [H_2O_x^+] + [O_x^-]}$$. Thay các giá trị trên ta có:

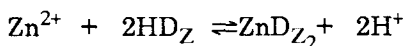
$$D' = \frac{[HO_x]_{CHCl_3}}{[HO_x] + K_2[H^+][HO_x] + \frac{K_1[HO_x]}{[H^+]}} =$$

$$= \frac{[HO_x]_{CHCl_3}}{[HO_x]\left(1 + K_2[H^+] + \frac{K_1}{[H^+]}\right)}$$

Vì : $D = \frac{[HO_x]_{CHCl_3}}{[HO_x]}$ nên : $D' = \frac{D}{1 + K_2[H^+] + \frac{K_1}{[H^+]}}$

3.1.3. Hằng số chiết (R)

Cho Zn^{2+} tạo phức với dithizon (HD_Z) thành phức dithizonat kẽm (ZnD_{Z_2}), sau đó chiết phức và dithizon dư bằng $CHCl_3$.



$$Zn^{2+} + 2HD_Z \rightleftharpoons ZnD_{Z_2} + 2H^+$$



$$\downarrow \qquad \downarrow \qquad \downarrow \qquad \downarrow$$

tan trong dung môi (H_2O) ($CHCl_3$) ($CHCl_3$) (H_2O)

Hằng số chiết : $$R = \frac{[ZnD_{Z_2}]_{CHCl_3}}{[HD_Z]^2_{CHCl_3}} \cdot \frac{[H^+]^2_{H_2O}}{[Zn^{2+}]_{H_2O}}$$

Hằng số này đặc trưng cho khả năng tách ZnD_{Z_2} ra khỏi tướng nước, R càng lớn thì khả năng tách càng tốt.

3.1.4. Hiệu suất chiết (E%)

Hiệu suất chiết hay phần trăm chiết (E%) biểu diễn bằng tỷ số giữa số phân tử bị chiết với tổng số phân tử có trong dung dịch ban đầu. Giả sử trong V_1 ml dung dịch chất A có nồng độ là C_o, nếu ta chiết A bằng V_2 ml dung môi. Sau khi sự phân bố giữa hai tướng đã đạt cân bằng, nồng độ của A còn lại trong dung dịch ban đầu là C_1 và trong dung môi là C_2 thì :

$$C_oV_1 = C_1V_1 + C_2V_2 \qquad \text{(a)}$$

Theo định nghĩa : $\%E = \dfrac{C_2V_2}{C_2V_2 + C_1V_1} \times 100$

và : $$D' = \frac{C_2}{C_1} \qquad \text{(b)}$$

$$\%E = \frac{C_2V_2/C_1V_2}{(C_2V_2 - C_1V_1)/C_1V_2} \times 100$$

Do đó : $$\%E = \frac{D'}{D' + V_1/V_2} \times 100 \qquad \text{(c)}$$

Từ các biểu thức (a) và (b), ta có thể tính được nồng độ còn lại trong dung dịch sau khi chiết.

Từ (b) ta có : $C_2 = D'C_1$, thay vào (a) ta được :

$$C_oV_1 = C_1V_1 + D'C_1V_2 = C_1(V_1 + D'V_2)$$

Vậy nồng độ còn lại trong dung dịch sau khi chiết một lần bằng V_2 ml dung môi là :

$$C_1 = \frac{C_oV_1}{V_1 + D'V_2} = C_o \frac{1}{1 + D'\dfrac{V_2}{V_1}}$$

Nếu chiết tiếp dung dịch còn lại cũng bằng V_2 ml dung môi thì sau lần chiết thứ hai, chất còn lại trong dung dịch là :

$$C_{11} = C_1 \frac{1}{1 + D'\frac{V_2}{V_1}} = C_o \left(\frac{1}{1 + D'\frac{V_2}{V_1}}\right)^2$$

Tổng quát chiết n lần bằng V_2 ml dung môi thì sau lần chiết thứ n chất còn trong dung dịch là :

$$C_n = C_o \left(\frac{1}{1 + D'\frac{V_2}{V_1}}\right)^n$$

Từ đó rút ra kết luận : có V ml dung môi, nếu đem chiết một lần thì chất A chưa bị chiết sẽ nhiều hơn là nếu ta chia dung môi ra làm nhiều để chiết. Chẳng hạn ta chia V ml dung môi thành n lần, mỗi lần thể tích dung môi chiết sẽ là $\frac{V}{n}$ ml.

Chiết cả V ml dung môi 1 lần thì nồng độ A chưa bị chiết là:

$$C_1 = C_o \frac{1}{1 + D'\frac{V}{V_1}}$$

Nếu chia dung môi thành $\frac{V}{n}$ ml và chiết n lần thì nồng độ A chưa bị chiết là :

$$C_n = C_o \left(\frac{1}{1 + D'\frac{V}{nV_1}}\right)^n$$

$$\frac{C_1}{C_n} = \frac{\dfrac{1}{1 + D'\dfrac{V}{V_1}}}{\left(\dfrac{1}{1 + D'\dfrac{V}{nV_1}}\right)^n} = \frac{\left(1 + D'\dfrac{V}{nV_1}\right)^n}{1 + D'\dfrac{V}{V_1}}$$

Biểu thức trên cho thấy vế phải $> 0 \rightarrow C_1 > C_n$.

3.2. Phân loại các hệ chiết

Các hợp chất chiết được có hai loại :

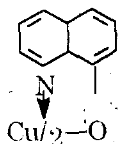
* Hợp chất chiết là các phức vòng càng.

* Hợp chất chiết là các phức ion liên hợp.

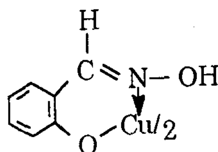
3.2.1. Chiết các hợp chất phức vòng càng

Phức vòng càng là phức có cấu trúc vòng tạo bởi ion kim loại và phối tử hữu cơ, trong đó ion kim loại liên kết với ít nhất 2 nguyên tử của phối tử và giải phóng ra ít nhất 1 ion H^+.

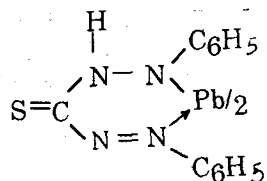
Trong các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất chiết phức vòng càng thì ảnh hưởng của nồng độ ion H^+ (pH) của tướng nước là



Đồng (II) 8-ociquinolat
(phức vòng 5 cạnh)



Đồng (II) salixilat
(phức vòng 6 cạnh)



Chì (II) dithizonat
(phức vòng 6 cạnh)

đáng kể nhất. Ta thiết lập mối quan hệ E% với pH của tướng nước.

Ta có :



$$M^{n+} + nHR_{(HC)} \rightleftharpoons MR_{n(HC)} + nH^{+}$$

Để chuyển hết Mn^{n+} vào phức thường ta dùng dư rất nhiều thuốc thử HR, do đó trong dung dịch M^{n+} tồn tại chủ yếu là phức MR_n.

MR_n tan vào tướng hữu cơ còn M^{n+} trong tướng nước, trong đó có thể xảy ra các phản ứng phụ khác nên hằng số chiết điều kiện R' sẽ là :

$$R' = \frac{[MR'_n]_{HC}[H^+]^n}{[HR]^n_{HC}[M^{n+}]'}$$

Ta có : $D'_M = \frac{[MR_n]'_{HC}}{[M^{n+}]'}$ là hằng số phân bố điều kiện của ion M, nó phản ảnh mức độ chiết của ion M^{n+}.

Do đó : $$D'_M = R'\left(\frac{[HR]_{HC}}{[H^+]}\right)^n \qquad (a)$$

Từ biểu thức hiệu suất chiết :

$$E\% = \frac{D'_M}{D'_M + \frac{V_{H_2O}}{V_{HC}}} \times 100$$

ta có : $$D'_M = E\% \frac{V_{H_2O}}{V_{HC}} \times \frac{1}{100 - E\%} \qquad (b)$$

So sánh hai biểu thức (a) và (b) ta có :

$$R'\left(\frac{[HR]_{HC}}{[H^+]}\right)^n = E\% \frac{V_{H_2O}}{V_{HC}} \times \frac{1}{100 - E\%}$$

Lấy logarit hai vế ta có

$$\lg R' + npH + n\lg[HR]_{HC} = \lg E\% + \lg\frac{V_{H_2O}}{V_{HC}} - \lg(100 - E\%)$$

$$npH = \lg E\% + \lg\frac{V_{H_2O}}{V_{HC}} - \lg(100 - E\%) - \lg R' - n\lg[HR]_{HC}$$

Bằng phương trình này ta có thể tính được pH trong tướng nước cần phải thiết lập để hiệu suất chiết đạt như ý muốn.

3.2.2. Chiết các hợp chất phức là ion liên hợp

Phức ion liên hợp gồm các loại sau.

* Các muối phức không sonvat hóa như phức tạo bởi cation hữu cơ (thí dụ $(C_6H_5)_4As^+$) với các anion vô cơ (như MnO_4^-, IO_4^-, ClO_4^-, TeO_4^{2-}, BF_4^- ...) hoặc anion phức (như $SnCl_6^{2-}$ $CdCl_4^{2-}$, $ZnCl_4^{2-}$ ...) chẳng hạn phức giữa $SbCl_6^-$ với rodamin B hay tím tinh thể ... thuộc loại này.

Các axit của các phức kim loại mà gốc axit là anion phức tạo bởi cation kim loại với các phối tử như halogen, thioxianat thí dụ $HFeCl_4$, $HSbCl_6$, $HInBr_4$, $H_2Hg(SCN)_4$ ...

+ Các muối phức sonvat hóa bởi dung môi dùng để chiết, thí dụ $UO_2\text{-}(NO_3)_2 - 2TBP$; $EuCl_5 - 3TBP$ ... (TBP là tributyl photphat).

Việc mô tả tính chất của các hệ chiết ion liên hợp bằng các biểu thức phân tích thường rất phức tạp và rất khó khăn do hai nguyên nhân chủ yếu sau.

- Việc chiết các phức ion liên hợp thường tiến hành trong dung dịch chứa lượng lớn các chất điện li nên có sự khác nhau khá lớn giữa nồng độ và hoạt độ. Trong dung dịch đặc sự điện ly của các chất xảy ra rất phức tạp và việc tính hệ số hoạt độ cũng cực kỳ khó khăn, do đó việc áp dụng định luật tác dụng khối lượng để tính các cân bằng chiết cực kỳ phức tạp.

– Thành phần dung dịch phức tạp nên số các phản ứng phụ tham gia vào quá trình hình thành các phức ion liên hợp trong cả hai tướng rất nhiều, do đó làm cho mối quan hệ của các thông số chiết trở nên rất phức tạp. Vì vậy việc dùng các biểu thức toán học để mô tả các quá trình chiết xảy ra là cực kỳ khó khăn.

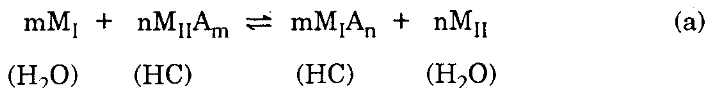
Chiết phức ion liên hợp không những được dùng để chiết lượng nhỏ các chất như phức vòng càng mà còn được dùng để chiết lượng lớn các chất nhằm tách chúng khỏi lượng nhỏ các chất khác cùng có mặt trong tướng nước.

3.2.3. Chiết trao đổi

Để chiết chọn lọc một hợp phần nào đó từ hỗn hợp phức tạp thường phải tìm điều kiện để nâng cao giá trị hằng số phân bố điều kiện đối với hợp phần đó, đồng thời làm giảm hằng số phân bố điều kiện của các hợp phần khác (tức là phải chọn được giá trị pH trong tướng nước tối thích ; chọn nồng độ chất tạo phức, chọn dung môi để chiết, tìm các chất che thích hợp...).

Một phương pháp cũng thường dùng để tăng tính chọn lọc của chiết là phương pháp chiết trao đổi, nội dung của phương pháp này như sau :

Giả sử ta muốn chiết tách ion kim loại M_I, ta dùng thuốc thử HA để tạo phức vòng càng (thuốc thử HA thường có khả năng tạo phức với nhiều ion kim loại) với ion kim loại M_{II} thành phức $M_{II}A_m$ ... Phức này được chiết bằng dung môi hữu cơ. Tách tướng hữu cơ sau đó thêm vào đó dung dịch M_I để xảy ra phản ứng trao đổi :



$$\underset{(H_2O)}{mM_I} + \underset{(HC)}{nM_{II}A_m} \rightleftharpoons \underset{(HC)}{mM_IA_n} + \underset{(H_2O)}{nM_{II}} \quad (a)$$

Nếu phức M_IA_n dễ bị chiết và bền hơn phức $M_{II}A_m$ trong tướng hữu cơ thì cân bằng trên sẽ chuyển dịch về phía phải do đó M_{II} bị đẩy vào tướng H_2O và việc chiết M_I được chọn lọc hơn.

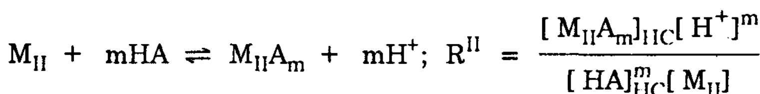
Thí dụ, nếu dùng thuốc thử dietyldithiocacbamat natri để chiết Cu^{2+} bằng $CHCl_3$ thì cùng với Cu^{2+}, một loạt các kim loại khác cũng tạo phức và cùng bị chiết với đồng (như các ion kim loại Hg^{2+}, Ag^{+}, Au^{3+}, Pt(IV), Os(III), Pd, Sb(III), Te(IV), Tl(III) Bi^{3+}...). Nhưng ta dùng dietydithiocacbamat chì để chiết Cu^{2+} trong hỗn hợp bằng phương pháp chiết trao đổi như trên thì chỉ có các ion Hg^{2+}, Ag^{+}, Tl(III) và Bi^{3+} cùng bị chiết.

Ta xét lý thuyết về chiết trao đổi

Phản ứng chiết trao đổi (a) có hằng số chiết trao đổi

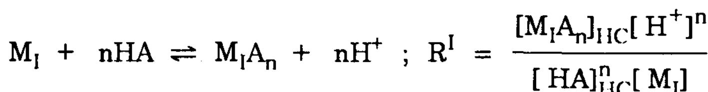
$$R_{tđ} = \frac{[M_{II}]^n [M_I A_n]^m_{HC}}{[M_I]^m [M_{II} A_m]^n_{HC}}$$

Hằng số chiết của M_{II} với thuốc thử HA



$$\underset{(H_2O)}{M_{II}} + \underset{(HC)}{mHA} \rightleftharpoons \underset{(HC)}{M_{II}A_m} + \underset{(H_2O)}{mH^+}; \quad R^{II} = \frac{[M_{II}A_m]_{HC}[H^+]^m}{[HA]^m_{HC}[M_{II}]}$$

Hằng số chiết của M_I với thuốc thử HA :



$$\underset{(H_2O)}{M_I} + \underset{(HC)}{nHA} \rightleftharpoons \underset{(HC)}{M_I A_n} + \underset{(H_2O)}{nH^+}; \quad R^{I} = \frac{[M_I A_n]_{HC}[H^+]^n}{[HA]^n_{HC}[M_I]}$$

Dựa vào $R_{tđ}$, R^{II} và R^{I} ta có : $R_{tđ} = \dfrac{(R^I)^n}{(R^{II})^m}$

Nếu điện tích của M_I và M_{II} bằng nhau, tức là $n = m = 1$ thì $R_{tđ} = \dfrac{R^I}{R^{II}}$. Phản ứng chiết trao đổi xảy ra hoàn toàn khi $R_{tđ}$ lớn tức là $R^I >> R^{II}$.

Ta thiết lập biểu thức biểu diễn hằng số chiết trao đổi ($R_{tđ}$) vào hằng số phân bố D và hằng số bền của phức $M_I A_n$ và $M_{II} A_m$. Ta có :

$$R^{I} = \frac{[M_IAn]_{HC}[H^+]^n}{[HA]^n_{HC}[M_I]} =$$

$$= \underbrace{\frac{[M_IA_n]_{HC}}{[M_IA_n]}}_{D_{M_IA_n}} \cdot \underbrace{\frac{[M_IA_n]}{[M_I][A]^n}}_{\beta_{M_IA_n}} \cdot \underbrace{\frac{[A]^n[H^+]^n}{[HA]^n}}_{K_{HA}} \cdot \underbrace{\frac{[HA]^n}{[HA]^n_{HC}}}_{\frac{1}{D_{HA}}}$$

Tương tự $R^{II} = D_{M_{II}A_m} \cdot \beta_{M_{II}A_m} \cdot K_{HA} \cdot \frac{1}{D_{HA}}$

$$R_{td} = \frac{(R^I)^n}{(R^{II})^m} = \frac{(D_{M_IA_n} \cdot \beta_{M_IAn} \cdot K_{HA} \cdot \frac{1}{D_{HA}})^n}{(D_{M_{II}A_m} \cdot \beta_{MIIA_m} \cdot K_{HA} \cdot \frac{1}{D_{HA}})^m}$$

Khi n = m = 1 thì :

$$R_{td} = \frac{D_{M_IA_n} \cdot \beta_{M_IA_n}}{D_{M_{II}A_m} \cdot \beta_{M_{II}A_m}}$$

Suy ra phản ứng chiết trao đổi xảy ra hoàn toàn khi :

$$D_{M_IA_n} \cdot \beta_{M_IA_n} >> D_{M_{II}A_n} \cdot \beta_{M_{II}A_m}$$

Tức là phản ứng chiết trao đổi xảy ra càng hoàn toàn nếu phức M_IA_n càng bền và càng bị chiết hơn phức $M_{II}A_m$.

3.3. Giải chiết

Giải chiết là quá trình ngược lại với quá trình chiết, đó là quá trình chuyển chất đã được chiết vào tướng hữu cơ trở lại tướng nước.

Bằng giải chiết, ta có thể tách hoàn toàn hai hợp phần có hệ số phân bố khác nhau nhưng không tách được hoàn toàn khi chiết.

Giả sử nguyên tố A được chiết với hệ số phân bố là 10^3 còn nguyên tố B được chiết với hệ số phân bố là 10^{-2}.

Nếu hỗn hợp 2 nguyên tố A và B đem chiết thì trong tướng hữu cơ có 99,9% lượng nguyên tố A và khoảng 1% lượng nguyên tố B (so với lượng ban đầu). Nhưng sau khi tách tướng hữu cơ ta lại thêm một thể tích nước (không chứa A và B) như lần trước, lắc để giải chiết. Sau lần giải chiết này, trong tướng hữu cơ có chứa 99,8% lượng nguyên tố A và chỉ còn 0,01% lượng nguyên tố B (so với lượng ban đầu). Như vậy nhờ giải chiết ta tách được A khỏi B khá hoàn toàn.

Khi giải chiết, người ta thường dùng tướng nước có thành phần (pH, chất tạo phức ...) khác với thành phần trong tướng nước của dung dịch đã dùng để chiết.

Thí dụ 1, chiết tách Pb^{2+}, Zn^{2+} khỏi nhau khi có mặt Cu^{2+} và Fe^{2+} dưới dạng dietyldithiocabamat ở pH 4–11, các nguyên tố đều bị chiết vào tướng hữu cơ. Sau đó dùng dung dịch HCl 0,1M giải chiết được Zn^{2+}, rồi dùng HCl 4M thì giải chiết được Pb^{2+} còn sắt và đồng vẫn ở lại tướng hữu cơ.

Thí dụ 2, ở pH 8 – 9 niken, paladidimetylglioximat cùng bị chiết. Sau đó dùng dung dịch HCl 0,5M thì giải chiết được niken, còn paladi vẫn ở lại tướng hữu cơ.

Như vậy giải chiết cũng là một cách để tách chọn lọc các chất.

3.4. So sánh phương pháp chiết để tách và làm giàu với các phương pháp tách và làm giàu khác

Chiết là một trong những phương pháp phổ biến nhất trong thực tiễn phân tích. Ưu điểm nhất của phương pháp chiết là nó cho phép ta không những tách được các lượng vết của các nguyên tố đi kèm theo khỏi chất chính mà còn tách được chất chính khỏi các lương vết. Điều đó giúp ta sử dụng có hiệu quả hơn

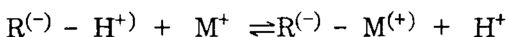
các phương pháp phân tích công cụ để phân tích các chất sau khi tách và làm giàu các lượng vết. Phương pháp chiết còn có ưu điểm nữa là tính vạn năng, độ chọn lọc cao, nhanh chóng và đơn giản khi tiến hành. Kết hợp phương pháp này với các phương pháp hóa học, hóa lý và vật lý để định lượng các nguyên tố, về phương diện này chiết là phương pháp tách có ưu điểm nổi bật và được ứng dụng rất rộng rãi.

4. TÁCH BẰNG SẮC KÍ

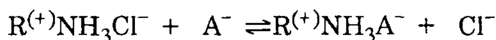
Các phương pháp phân tích sắc ký được sử dụng rộng rãi trong phân tích định lượng để tách và làm giàu các cấu tử riêng biệt từ các hỗn hợp phức tạp của các chất vô cơ và hữu cơ. Các cấu tử đã tách được xác định bằng các phương pháp hóa học thông thường, các phương pháp phân tích công cụ. Trong phân tích định lượng, người ta sử dụng rất rộng rãi sắc kí trao đổi ion và sắc kí giấy để tách các hợp phần của chất phân tích.

4.1. Sắc kí trao đổi ion

Phương pháp sắc kí trao đổi ion dựa vào sự trao đổi thuận nghịch giữa các ion trong dung dịch phân tích với các ion đã bị hấp thụ trên nhựa trao đổi.,



$$R^{(-)} - H^{+)} + M^{+} \rightleftharpoons R^{(-)} - M^{(+)} + H^{+}$$



$$R^{(+)}NH_3Cl^{-} + A^{-} \rightleftharpoons R^{(+)}NH_3A^{-} + Cl^{-}$$

4.1.1. Nhựa trao đổi ion (gọi là ionit)

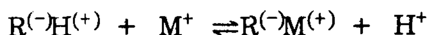
Có 2 loại ionit là :

- Cationit là loại nhựa có khả năng trao đổi các cation.

- Anionit là loại nhựa có khả năng trao đổi các anion.

+ *Cationit* là loại nhựa (hợp chất cao phân tử) trong phân tử có chứa các nhóm $-SH$; $-SO_3H$; $-COOH$; $-PO_2H$ ... được kí hiệu

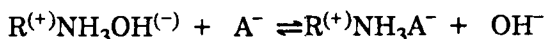
gọn là $R^{(-)}H^{(+)}$ trong đó R là gốc của nhựa. Quá trình trao đổi của cationit với cation được biểu diễn bằng cân bằng động sau :



$$R^{(-)}H^{(+)} + M^{+} \rightleftharpoons R^{(-)}M^{(+)} + H^{+}$$

Khi đó cation M^{+} bị nhựa hấp thụ và được giữ lại trên nhựa.

+ *Anionit* là loại nhựa trong phân tử có chứa các nhóm amin : $-NH_2$, NH_3 $-N <$ v.v. được kí hiệu gọn là : $R^{(+)}NH_3OH^{-}$ hay $R^{(+)}NH_3Cl^{-}$. Quá trình trao đổi của anionit với anion được biểu diễn bằng cân bằng sau :



$$R^{(+)}NH_3OH^{(-)} + A^{-} \rightleftharpoons R^{(+)}NH_3A^{-} + OH^{-}$$

Khi đó anion A^{-} bị nhựa hấp thụ và được giữ lại trên nhựa.

4.1.2. Hấp dung của ionit

Mỗi loại ionit có khả năng hấp thụ một lượng nhất định các ion. Giá trị đó gọi là hấp dung hay dung lượng của ionit.

Hấp dung của ionit được biểu diễn bằng số mili đương lượng của ion bị 1g nhựa hấp thụ.

Hấp dung của ionit phụ thuộc vào điều kiện tiến hành hấp thụ (như pH của dung dịch, nhiệt độ v.v.), bản chất của ion bị hấp thụ và phương pháp chế hóa ionit.

Đa số các ionit có hấp dung khoảng từ 1 – 6,8 mili đương lượng gam ion bị hấp thụ/1 gam nhựa.

4.1.3. Sự hấp thụ của các ionit

Các ionit hấp thụ các ion trong điều kiện tĩnh cũng như động.

+ Trong điều kiện tĩnh, người ta cho thẳng ionit vào cốc đựng dung dịch khảo sát, lắc kĩ. Giữa lượng ion cần xác định bị hấp thụ trên nhựa với lượng ion đó còn lại trong dung dịch có cân bằng :



$$RH + M^{+} \rightleftharpoons MR + H^{+}$$

+ Trong điều kiện động, cho dung dịch khảo sát chảy qua các lớp ionit (cột) liên tục. Khi đó giữa hàm lượng của ion cần xác định nằm lại dung dịch và những ion bị hấp thụ trên ionit có cân bằng động, nhưng cân bằng trên không thiết lập được vì dung dịch chuyển từ trên xuống dưới luôn gặp những lớp ionit mới.

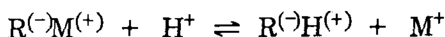
Trong phân tích người ta thường dùng phương pháp động để tách các ion cần xác định ra khỏi hỗn hợp các ion khác, còn phương pháp tĩnh thì không dùng để tách hết ion cần xác định được vì nó có cân bằng động được thiết lập.

Nếu tạo được những điều kiện thích hợp cho sự hấp thụ thì việc tách các ion có thể xảy ra rất chọn lọc. Ví dụ, có thể tách Cr, Mn khỏi Fe, Al, Ni, Zn, Cu ... bằng cách oxi hóa chúng thành $Cr_2O_7^{2-}$ và MnO_4^- rồi dội dung dịch phân tích qua cột cationit, tất cả các cation bị giữ lại trên nhựa, còn các anion $Cr_2O_7^{2-}$ và MnO_4^- thì đi qua cột. Lấy dung dịch đó đem định lượng Cr và Mn bằng phương pháp chuẩn độ (nếu lượng lớn) hoặc bằng phương pháp trắc quang (nếu lượng nhỏ),

4.1.4. Sự giải hấp

Các ion sau khi bị nhựa hấp thụ, ta có thể tách chúng ra khỏi nhựa (đó là quá trình giải hấp) bằng các dung dịch rửa thích hợp (gọi tắt là dịch rửa).

Quá trình giải hấp xảy ra ngược với quá trình hấp thụ, chẳng hạn ta có thể giải hấp các cation bị hấp thụ trên nhựa bằng các dung dịch axit khi đó các cation được tách khỏi nhựa và chuyển vào dung dịch, đồng thời ion H^+ lại bị hấp thụ lên cationit.



$$R^{(-)}M^{(+)} + H^+ \rightleftharpoons R^{(-)}H^{(+)} + M^+$$

Nếu tìm được những dung dịch rửa thích hợp (thành phần và độ axit), ta có thể tách chọn lọc được từng loại ion khỏi nhựa, trong khi các ion khác vẫn bị giữ trên nhựa.

Ví dụ Ga^{3+} và Pb^{2+} cùng bị hấp thụ trên nhựa cationit SBS. Sau khi bị hấp thụ, nếu ta rửa cột cationit bằng dịch rửa NH_4CH_3COO 3M thì chỉ có ion Pb^{2+} tách khỏi cationit và chuyển vào dung dịch vì khi đó Pb^{2+} tạo thành anion phức $Pb(CH_3COO)_4{}^{2-}$ còn ion Ga^{3+} vẫn bị giữ trên cột. Sau khi tách hết Pb^{2+}, ta dùng dung dịch HCl 1,3M dội qua cột thì Ga^{3+} mới bị giải hấp.

Khi các ion bị hấp thụ khác nhau thì có thể rửa tách lần lượt chúng bằng một dịch rửa nào đó.

4.1.5. Chế hóa ionit và chuẩn bị cột sắc kí để phân tích

Nhựa trước khi dùng cần được nghiền nhỏ và rây để được các hạt có kích thước thích hợp với đường kính khoảng 0,1 – 0,2 mm. Hạt nhỏ quá sẽ bít chặt làm cho dung dịch khó chảy, hạt có kích thước lớn quá sẽ làm giảm hấp dung của nhựa.

Sau khi đã chọn xong kích thước các hạt nhựa, ta tiến hành chế hóa. Cách chế hóa cationit và anionit hoàn toàn khác nhau.

Đối với cationit, ta phải ngâm cho các hạt trương lên đến mức tối đa, sau đó rửa sạch các cation có bám trên cationit bằng dung dịch HCl 2M rồi rửa nhiều lần bằng dung dịch muối amoni hay natri.

Đối với anionit, sau khi ngâm trương, tùy theo mục đích và tính chất của anionit mà rửa bằng dung dịch khác nhau, chẳng hạn muốn dùng anionit dạng OH^- ($R^{(+)}NH_3OH^-$) ta chế hóa bằng dung dịch NaOH 2M, nếu dùng dạng Cl^- ($R^{(+)}NH_3Cl^-$) ta dùng dung dịch NaCl 2M...

Sau khi chế hóa xong, rửa cẩn thận ionit bằng nước cất đến phản ứng trung hòa là được.

Để chuẩn bị cột đựng nhựa trao đổi ion ta rửa cột thật sạch, phần dưới cột ta đặt bông thủy tinh hay một tấm thủy tinh xốp để giữ các hạt ionit.

Rót ionit đã chuẩn bị xong vào cột cùng với nước để ionit tạo thành một cột có chiều cao 30 - 40 cm. Ionit trong cột phải luôn luôn cho ngập dưới nước.

Trong một số trường hợp, người ta dùng cột nhựa hấp thụ tạo phức để tách các ion. Chẳng hạn, người ta dùng nhựa có chứa các chất tạo phức như 8 - oxiquinolin, dithizon, axit cromotropic v.v... cationit có chứa dithizon sẽ hấp thụ chọn lọc Pb^{2+}, cationit có chứa axit cromotropic sẽ hấp thụ chọn lọc Ti^{4+} v.v.

Ngoài ra người ta còn dùng than đã bão hòa các thuốc thử thích hợp như đimetylglioxim ; α - nitrozo - β-naphtol v.v. để tách các ion khỏi nhau. Ví dụ, cột than bão hòa đimetylglioxim có thể dùng để tách các ion Ni^{2+} khỏi Co^{2+} ... ; cột than bão hòa α-nitrozo - β-naphtol dùng để tách các ion Zn, Cd khỏi đồng, sắt và niken.

4.1.6. Quá trình tách bằng trao đổi ion

Dung dịch khảo sát sau khi chuẩn bị xong (tạo môi trường thích hợp) ta cho chảy qua cột đựng ionit đã chuẩn bị với tốc độ chảy 1 - 5 ml/phut.

Tùy nhiệm vụ đặt ra, ta giữ lại dung dịch đã chảy qua cột hoặc bỏ đi. Sau khi toàn bộ dung dịch cần phân tích đã được dội qua cột, ta rửa ngay cột nhựa nhiều lần bằng nước cất. Tiếp đó ta tiến hành giải hấp các ion bị hấp thụ trên nhựa bằng các dịch rửa thích hợp để tách riêng từng ion, rồi tiến hành xác định bằng phương pháp phân tích thích hợp như chuẩn độ thể tích (nếu lượng lớn) hay các phương pháp phân tích công cụ (nếu lượng nhỏ).

Việc tách bằng trao đổi ion không phức tạp nếu ta chọn được ionit, phản ứng của dung dịch phân tích, dịch rửa, các điều kiện hấp thụ và rửa giải thích hợp thì việc tách hoàn toàn thành công.

Phương pháp tách bằng sắc kí trao đổi ion không những được sử dụng rộng rãi trong phân tích mà còn dùng để giải quyết hàng

loạt các vấn đề trong thực tế sản xuất như tinh chế nước, tinh chế đường v.v.

Phương pháp sắc kí trao đổi ion cũng được dùng để tách các hợp chất hữu cơ, ví dụ loại nhựa có nhóm sunfit hấp thụ được các andehit và sau đó có thể giải hấp bằng dung dịch NaCl, các ion streptomisin có thể thay thế các ion Na^+ trong cationit và được giữ lại trên cột. Các axit amin bị anionit hấp thụ và có thể giải hấp bằng dịch rửa amoniac ...

4.2. Sắc kí giấy

Sắc kí giấy là một dạng của sắc kí phân bố, về cơ chế sắc kí phân bố gần giống với cơ chế chiết.

Việc tách các chất bằng sắc kí phân bố dựa vào hệ số phân bố khác nhau của các chất cần tách giữa hai tướng (hai dung môi) không trộn lẫn.

Sắc kí giấy được dùng khá rộng rãi để tách các chất hữu cơ và vô cơ.

Giấy dùng trong sắc kí giấy là loại giấy đặc biệt, trước khi dùng nó được tẩm và chế hóa bằng các dung dịch muối khác nhau như KNO_3, NH_4NO_3 ... tùy theo nhiệm vụ và đối tượng phân tích, giấy có nhiệm vụ làm chất hấp phụ. Tùy theo phương pháp sử dụng và cách thực hiện, người ta chia sắc kí giấy thành các loại sau.

- Sắc kí giấy đi lên và sắc kí giấy đi xuống
- Sắc kí giấy một chiều và sắc kí giấy hai chiều

4.2.1. Sắc kí giấy đi lên

Trong sắc ký giấy đi lên người ta đặt lên giấy một giọt dung dịch phân tích (dùng ống mao quản để lấy giọt dung dịch), sau đó để khô rồi lắp vào hộp sắc kí là một ống hình trụ cao, sao cho giọt dung dịch phân tích ở phía dưới. Đổ vào đáy bình một

dung môi được lựa chọn đặc biệt. Quan trọng nhất là phải chọn dung môi không tan lẫn trong nước. Ngoài ra dung môi đôi khi còn chứa những chất tạo phức như axit clohidric, axit thioxianic ống trụ được đậy kín bằng nút ở trên để không gian ống trụ bão hòa dung môi, như vậy tránh được sự bay hơi của dung môi khi thấm lên giấy và giữ được thành phần hỗn hợp dung môi không thay đổi. Đầu tờ giấy phải nhúng vào dung môi, nhưng điểm đặt mẫu phân tích phải trên mặt dung môi.

Do các lực mao dẫn, dung môi bắt đầu thấm lên dọc theo giấy. Khi tuyến dung môi đi qua điểm đặt hỗn hợp phân tích, các cấu tử bắt đầu được tách ra. Những cấu tử tan nhiều trong dung môi đã lựa chọn và ít bị giấy hấp phụ, di chuyển lên gần sát sau tuyến dung môi. Các cấu tử khác lên chậm hơn vì chúng ít tan hơn trong dung môi hữu cơ đã chọn và bị giấy hấp phụ mạnh hơn hoặc vì chúng tan nhiều hơn trong nước hấp phụ lên bề mặt giấy.

Ở mỗi thời điểm có sự phân bố nhất định (do đó có tên gọi sắc kí phân bố) các cấu tử trên giữa hai lớp dung môi đang di chuyển lên phía trên và lớp nước trên giấy.

Sau vài giờ, dung môi đã dâng lên khá cao, giọt dung dịch phân tích chứa hỗn hợp các cấu tử tách ra thành các vết chứa từng cấu tử riêng biệt.

Khi các điều kiện tiến hành phân tích sắc kí không đổi, có mối liên hệ nhất định giữa khoảng cách di chuyển của các cấu tử (từ chỗ đặt giọt dung dịch phân tích đến vết chứa cấu tử đã di chuyển lên và tách ra, (lx) và khoảng cách di chuyển của tuyến dung môi (lp), tỷ số hai đại lượng này có giá trị không đổi. Tỷ số này trong sắc ký có ký hiệu là R_f (rate fraction là tốc độ di chuyển riêng phần).

$$R_f = \frac{Ix}{Ip}$$

Căn cứ vào giá trị R_f ta có thể xác định được vị trí của từng cấu tử trên sắc phổ. Để nhận rõ vị trí của các vết, sau khi sắc kí xong, ta phơi giấy khô rồi phun lên giấy một dung dịch thuốc thử để tạo với cấu tử những hợp chất màu. Trong một số trường hợp người ta có thể dùng các chất chỉ thị huỳnh quang để hiện các vết như dung dịch rượu của morin, quexetin v.v. là những thuốc thử tạo với tất cả các ion vô cơ thành các chất phát huỳnh quang. Soi vào đèn tử ngoại ta sẽ thấy các vết đó.

Thường giá trị R_f ở các điều kiện đã cho được xác định bằng thực nghiệm khi tiến hành với các cấu tử tinh khiết.

Đặc trưng định tính quan trọng để nhận ra nguyên tố là vị trí của vết so với vị trí tuyến dung môi tức là R_f.

Sau khi tách, có thể tiến hành định lượng bằng những phương pháp khác nhau. Có trường hợp sau khi làm hiện sắc phổ, ta cắt giấy sắc kí ra thành từng miếng ứng với vết của cấu tử sau đó chuyển cấu tử vào dung dịch rồi tiến hành định lượng bằng một phương pháp công cụ nào đó. Trong nhiều trường hợp có thể thiết lập các điều kiện để vết có hình dạng xác định, khi đó có thể định lượng trực tiếp ngay trên sắc phổ, bằng cách phải làm hiện sắc phổ bằng lượng thuốc thử dư để chuyển toàn bộ cấu tử cần định lượng thành chất màu ; sau đó đo đường kính của vết và hệ số phản xạ ánh sáng ở bước sóng nhất định bằng các máy khác nhau.

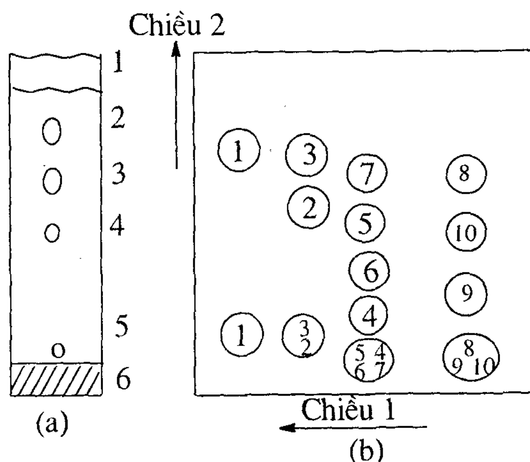
4.2.2. Sắc kí giấy hai chiều

Khi tách hỗn hợp phức tạp, có thể không chọn được một dung môi hoặc không thiết lập được các điều kiện để tách riêng mọi cấu tử. Trong trường hợp này có thể tách bằng sắc ký hai chiều. Hỗn hợp phân tích được nhỏ lên góc một tờ giấy sắc kí hình vuông. Tiến hành sắc kí như trên ta thu được ở một bên giấy vài vết, tuy nhiên các vết này có thể chứa vài cấu tử. Sau đó làm khô giấy, rồi lại nhúng vào một dung môi khác, nhưng

sao cho phía giấy có các vết bây giờ ở bên dưới. Khi đó mỗi vết phức tạp lại được tách ra trên mặt giấy (xem hình 3.1).

4.2.3. Sắc kí giấy đi xuống

Cách thực hiện sắc kí giấy đi xuống cũng giống như sắc kí giấy đi lên, chỉ khác là dung môi đựng trong một cốc được treo ở phần trên của hộp sắc kí. Băng giấy sắc kí sau khi chuẩn bị xong (như sắc kí đi lên), đầu có đặt giọt dung dịch phân tích được nhúng vào cốc đựng dung môi. Băng giấy được vắt qua giá đỡ thủy tinh. Dung môi được giấy hút và sau đó chảy xuống đồng thời kéo theo chất phân tích. Do các cấu tử của hỗn hợp phân tích có tốc độ chuyển động khác nhau nên chúng dần dần tách khỏi nhau.



Hình 3.1. Sắc phổ trên giấy:

a) Một chiều ; Tách các kim loại : 1. Tuyến dung môi ; 2. Neodim ; 3. Prazeodim ; 4. Lantan ; 5. Nơi nhỏ dung dịch phân tích ; 6. Nơi nhúng giấy vào dung môi hữu cơ. b) Sắc phổ hai chiều, tách các aminoaxit: 1. Phenylalanin ; 2. Dihydro xyphenylalanin; 3. Methionin ; 4. Axit alpha – aminosucxinamic (asparagin) ; 5. Glyxin ; 6. Merin; 7. Treonin ; 8. Hitidin ; 9. Lyzin ; 10. Agrinin.

Ngoài phương pháp sắc kí giấy mô tả trên, còn có nhiều phương pháp khác giống phương pháp trên về cách thực hiện và khả năng tách. Ví dụ phương pháp sắc kí kết tủa, "chất mang" ở đây là giấy ; silicagen hay các chất hấp thụ khác được tẩm chất làm kết tủa như hiđroxiquinolin có khả năng phân hóa các cấu tử.

Một phương pháp sắc kí khác là sắc kí lớp mỏng. Trong sắc kí lốp mỏng "chất mang" ở đây là một lớp mỏng, chất hấp phụ như nhôm oxit hay silicagen được phủ đều một lớp mỏng (bằng thạch cao) lên một bản kính. Nguyên tắc hoạt động và khả năng tách của phương pháp này gần giống với phương pháp sắc kí phân tử, nhưng phương pháp phân tích thực hiện nhanh hơn và có thể áp dụng phương pháp sắc ký hai chiều.

4.3. Sắc kí hấp phụ (phân tử)

Phương pháp sắc kí hấp phụ được thực hiện trên cột nhôm oxit, phương pháp này có ý nghĩa rất quan trọng đối với việc tách hỗn hợp các hợp chất phân tử, nó là khởi thủy của mọi phương pháp sắc kí.

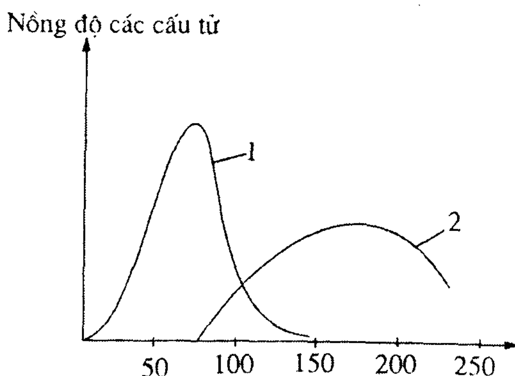
Đây là phương pháp cơ sở để tách các hỗn hợp phức tạp trong hóa phân tích và hóa học tổng hợp các chất. Phương pháp này đặc biệt quan trọng đối với việc phân tích các sắc tố thực vật, sinh tố, kháng sinh, amino axit, các chất béo và nhiều hệ phức tạp khác. Nó còn được dùng để xác định độ tinh khiết và để làm sạch các chất chỉ thị kim loại.

Thường kỹ thuật thực hiện sắc kí hấp phụ như sau. Nạp vào một ống thủy tinh có đầu hẹp một ít bông, sau đó là nhôm oxit có chiều cao khoảng 5 - 25 cm. Một lượng nhỏ dung dịch phân tích được nhỏ lên cột. Do nhôm oxit có khả năng hấp phụ rất mạnh, nên toàn bộ các cấu tử được hấp phụ ở lớp trên của cột. Sau đó cột được đổ đầy nước hay một dung môi nào khác. Các chất lỏng này bắt đầu chảy chậm qua lớp oxit nhôm. Ở điều kiện

như vậy, các cấu tử của hỗn hợp di chuyển xuống dưới không đều nhau. Mới đầu các cấu tử bị hấp phụ yếu nhất được rửa khỏi lớp trên. Sau đó cấu tử thứ hai được tách ra một cách tương tự. Trong quá trình rửa bằng dung môi các đám di chuyển dần xuống phía dưới và khoảng cách giữa chúng tăng lên. Đến một lúc nào đó cấu tử ít bị hấp phụ nhất đã tới cuối cột và bắt đầu chuyển vào bình hứng. Có thể thu riêng biệt phần này và phân tích như dung dịch một chất riêng biệt. Nếu tiếp tục cho dung môi qua thì cấu tử thứ hai lại được rửa ra một cách tương tự.

Dựa vào các dữ kiện thu được, người ta dựng đường cong rửa, đường này biểu diễn sự thay đổi nồng độ các cấu tử theo thể tích chung của nước lọc (hình 3.2), nếu chọn đúng đắn chiều cao của cột và dung môi rửa (dịch rửa) đường cong rửa sẽ có hình tách biệt nhau.

Đôi khi cách tách trên không thuận lợi vì dung dịch các cấu tử thu được quá loãng. Trong trường hợp như vậy, sau khi đạt được mức độ tách các cấu tử trong cột, toàn bộ được đẩy ra khỏi ống và cắt thành từng phần (có trường hợp cần làm hiện màu để phân biệt các phần cho rõ) và lấy ra từng cấu tử riêng biệt bằng dung môi hoạt động hơn. Có trường hợp lúc đầu tách bằng một dung môi nhưng lúc sau để rửa những cấu tử bị hấp phụ mạnh lại dùng một dung môi khác hay một chất rửa khác hoạt động hơn.



Hình 3.2. Đường rửa
1. Ytri; 2. Xeri

Trong thời gian gần đây, phương pháp sắc ký được sử dụng ngày càng nhiều và có nhiều phát minh cải tiến lớn, nên phương pháp sắc ký ngày càng hoàn thiện.

Tới nay có nhiều phương pháp sắc ký hiện đại có thể tách và xác định được những lượng nhỏ trong những hỗn hợp rất phức tạp như sắc ký lỏng hiệu năng cao, sắc ký khí, sắc ký khối phổ, sắc ký diện di...

PHỤ CHƯƠNG

CÁC BẢNG CÁC HẰNG SỐ QUAN TRỌNG THƯỜNG DÙNG

Bảng 1

Hằng số phân ly của axit

Tên axit	Công thức	K_a	
		$\mu = 0$	$\mu = 0{,}1$
1	2	3	4
Axit nitrơ	HNO_2	$5{,}1.10^{-4}$	6,3.10-4
Axit benzoic	C_6H_5COOH	$6{,}3.10^{-5}$	$8{,}0.10^{-5}$
Axit boric	H_3BO_3	$5{,}9.10^{-10}$	$8{,}0.10^{-1}$
Axit xitric	$[CH(OH)COOH]_2$		
K_1		$9{,}1.10^{-4}$	$1{,}3.10^{-3}$
K_2		$4{,}3.10^{-5}$	$8{,}0.10^{-5}$
Axit glixine	$H_2N\text{-}CH_2\text{-}COOH$	$1{,}65.10^{-10}$	$2{,}0.10^{-10}$
Axit dicloaxêtic	$CHCl_2COOH$	$5{,}5.10^{-2}$	$8{,}0.10^{-2}$
Axit tricloaxêtiic	CCi_3COOH	$2{,}2.10^{-1}$	$3{,}2.10^{-1}$
Axit cloaxetic	$CH_2ClCOOH$	$1{,}38.10^{-3}$	$2{,}0.10^{-3}$
Axit axêtic	CH_3COOH	$1{,}74.10^{-5}$	$2{,}24.10^{-5}$
Axit peiodic	HIO_4	$2{,}3.10^{-2}$	
Axit iodiic	HiO_3	$1{,}67.10^{-1}$	
Axit fumaric	$C_2H_2(COOH)_2$		
K_1		$1{,}2.10^{-2}$	$1{,}6.10^{-2}$
K_2		$6{,}0.10^{-7}$	$1{,}2.10^{-6}$
Axit manôic	$CH_2(COOH)_2$		

1	2	3	4
Axit cacbonic	H_2CO_3		
K_1		$4{,}3.10^{-7}$	$5{,}0.10^{-7}$
K_2		$4{,}8.10^{-11}$	$8{,}0.10^{-11}$
Phenol	C_6H_5OH	$1{,}4.10^{-10}$	$1{,}6.10^{-10}$
Axit photphorơ	H_3PO_3		
K_1		$7{,}1.10^{-3}$	$1{,}1.10^{-2}$
K_2		$2{,}0.10^{-7}$	$4{,}0.10^{-7}$
Axit photphoric	H_3PO_4		
K_1		$7{,}5.10^{-3}$	$1{,}0.10^{-2}$
K_2		$6{,}2.10^{-8}$	$1{,}26.10^{-7}$
K_3		$4{,}8.10^{-13}$	$2{,}0.10^{-12}$
Axit O-phtalic	$C_6H_4(COOH)_2$		
K_1		$1{,}2.10^{-3}$	$1{,}6.10^{-3}$
K_2		$3{,}9.10^{-6}$	$8{,}0.10^{-6}$
Axit fluohydric	HF	$6{,}75.10^{-4}$	$8{,}9.10^{-4}$
Axit O-Clobenzoic	$C_6H_4ClCOOH$	$1{,}5.10^{-4}$	-
Axit m-Clobenzoic	$C_6H_4ClCOOH$	$1{,}4.10^{-3}$	-
Axit p-Clobenzoic	$C_6H_4ClCOOH$	$1{,}03.10^{-4}$	-
Axit fumaric	$C_2H_2(COOH)_2$		
K_1		$9{,}6.10^{-4}$	$1{,}3.10^{-3}$
K_2		$4{,}1.10^{-5}$	$7{,}9.10^{-5}$
O-Clophenol	C_6H_4ClOH	$3{,}3.10^{-9}$	
m-Clophenol	C_6H_4ClOH	$9{,}48.10^{-10}$	
p-Clophenol	C_6H_4ClOH	$4{,}19.10^{-9}$	
Axit xianhidric	HCN	$4{,}9.10^{-10}$	$6{,}3.10^{-10}$
Axit Oxalic	$(COOH)_2$		
K_1		$8{,}8.10^{-2}$	$8{,}1.10^{-2}$
K_2		$5{,}1.10^{-5}$	$1{,}0.10^{-4}$
Axit etylendiamino-tetraaxetic	H_4Y		
K_1		$8{,}5.10^{-3}$	
K_2		$1{,}8.10^{-7}$	
K_3		$5{,}8.10^{-17}$	
K_4		$5{,}6.10^{-11}$	

Bảng 2

Hằng số phân ly của bazơ

Tên bazơ	Công thức	K_b	
		$\mu = 0$	$\mu = 0,1$
Amoniac	NH_3	$1,78.10^{-5}$	$2,34.10^{-5}$
Anilin	$C_6H_5NH_2$	$4,2.10^{-4}$	$5,0.10^{-10}$
Butylamin	$C_4H_9NH_2$	$4,09.10^{-4}$	$5,1.10^{-4}$
Hidrazin	$NH_2\text{-}NH_2$	$1,0.10^{-6}$	$1,5.10^{-6}$
Hidroxylamin	NH_2OH	$1,23.10^{-8}$	$1,6.10^{-8}$
Aminoaxit axetic	$H_2N\text{-}CH_2COOH$	$2,2.10^{-12}$	$3,2.10^{-12}$
Metylamin	CH_3NH_2	$4,4.10^{-4}$	
Urê	NH_2CONH_2	$1,5.10^{-14}$	-
Piridin	C_6H_5N	$1,5.10^{-9}$	$1,9.10^{-9}$
Tri-(Oxymetyl)-aminomêtan	$(HOCH_2)_3CNH_2$	$1,26.10^{-6}$	$1,6.10^{-6}$
Truen	$(CH_2NHCH_2CH_2NH_2)_2$		
K_1		$1,0.10^{-4}$	-
K_2		$1,9.10^{-5}$	-
K_3		$5,6.10^{-8}$	-
K_4		$2,5.10^{-7}$	-
Trietanolamin	$(HOCH_2CH_2)_3N$	$6,6.10^{-7}$	$8,0.10^{-7}$
Etanolamin	$HOCH_2CH_2NH_2$		
Etylamin	$C_2H_5NH_2$		
Etylendiamin	$NH_2\text{-}CH_2CH_2\text{-}NH_2$		
K_1		$1,28.10^{-4}$	
k_2		$2,0.10^{-7}$	

Bảng 3

Tích số tan của một số chất

Hợp chất	T	
	$\mu = 0$	$\mu = 0{,}1$
AgBr	$4{,}9.10^{-13}$	$8{,}7.10^{-13}$
AgCl	$1{,}8.10^{-10}$	$3{,}2.10^{-10}$
AgI	$8{,}3.10^{-17}$	$1{,}5.10^{-16}$
$Ag_2C_2O_4$	$1{,}0.10^{-11}$	$4{,}0.10^{-11}$
Ag_2CrO_4	$1{,}1.10^{-12}$	$5{,}0.10^{-12}$
AgOH	$1{,}95.10^{-6}$	$2{,}5.10^{-6}$
AgSCN	$1{,}1.10^{-12}$	$2{,}0.10^{-12}$
$Al(OH)_3$	$4{,}6.10^{-23}$	$2{,}5.10^{-23}$
$BaCO_3$	$4{,}9.10^{-9}$	$3{,}2.10^{-9}$
$BaCrO_4$	$1{,}2.10^{-10}$	$8{,}0.10^{-10}$
$Ba(IO_3)_2$	$1{,}5.10^{-9}$	$6{,}3.10^{-9}$
$Ba(oxinat)_2$	$5{,}0.10^{-9}$	$2{,}0.10^{-8}$
$BaSO_4$	$1{,}1.10^{-10}$	$6{,}3.10^{-10}$
CaC_2O_4	$2{,}3.10^{-9}$	$1{,}6.10^{-8}$
CaF_2	$3{,}4.10^{-11}$	$1{,}6.10^{-10}$
$Ca(Ocxinat)_2$	$1{,}0.10^{-10}$	$4{,}0.10^{-11}$
$Ca_3(PO_4)_2$	$1{,}0.10^{-26}$	$1{,}0.10^{-23}$
$CaSO_4$	$2{,}4.10^{-5}$	$1{,}6.10^{-4}$
CdS	$8{,}0.10^{-27}$	$5{,}0.10^{-26}$
$Fe(OH)_3$	$2{,}5.10^{-39}$	$1{,}3.10^{-38}$
$MgNH_4PO_4$	$2{,}5.10^{-13}$	-
$Mg(Oxinat)_2$	$4{,}0.10^{-16}$	$1{,}6.10^{-15}$
$PbBr_2$	$3{,}9.10^{-5}$	$2{,}0.10^{-4}$
$PbCl_2$	$1{,}6.10^{-5}$	$8{,}0.10^{-5}$
$PbCrO_4$	$1{,}8.10^{-14}$	$1{,}3.10^{-13}$

Hợp chất	T	
	$\mu = 0$	$\mu = 0,1$
PbF_2	$2,7.10^{-6}$	$1,3.10^{-7}$
PbI_2	$6,45.10^{-9}$	$3,2.10^{-6}$
PbS	$2,5.10^{-27}$	$1,6.10^{-26}$
$PbSO_4$	$1,66.10^{-6}$	$1,0.10^{-7}$
SrC_2O_4	$5,6.10^{-6}$	$3,2.10^{-7}$
Sr (Ocxinat)2	$5,0.10^{-10}$	$2,0.10^{-9}$
$SrSO_4$	$2,5.10^{-7}$	$1,6.10^{-6}$
Zn (Ocxinat)2	$5,0\text{-}10^{-25}$	$2,0.10^{-24}$
ZnS	$1,6.10^{-24}$	-

Bảng 4

Hằng số tạo phức (hằng số bền của phức)

Ion trung tâm	Phối tử	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_{1,2}$	$\lg\beta_{1,3}$	$\lg\beta_{1,4}$	$\lg\beta_{1,5}$	$\lg\beta_{1,6}$
1	2	3	4	5	6	7	8
Ag^+	NH_3	3,32	7,23	-	-	-	-
Cd^{2+}	-	2,51	4,47	5,77	6,56	6,26	4,56
Co^{2+}	-	1,99	3,50	4,43	5,07	5,13	4,39
Cu^{2+}	-	3,99	7,33	10,06	12,03	11,43	8,9
Ni^{2+}	-	2,67	4,79	6,40	4,74	8,10	8,01
Zn^{2+}	-	2,18	4,43	6,74	8,70	-	-
Cu^{2+}	$.OH^-$	6	13,18	14,42	14,56	-	-
Fe^{3+}	-	11,87	21,17	30,67	-	-	-
Mg^{2+}	-	2,60	-	-	-	-	-

Ion trung tâm	Phối tử	$lg\beta_1$	$lg\beta_{1,2}$	$lg\beta_{1,3}$	$lg\beta_{1,4}$	$lg\beta_{1,5}$	$lg\beta_{1,6}$
1	2	3	4	5	6	7	8
Ni^{2+}	-	4,97	8,55	11,33	-	-	-
Pb^{2+}	-	7,52	10,54	13,95	-	-	-
Th^{4+}	-	10,11	21,2	32,0	-	-	38,7
Zn^{2+}	-	6,31	11,19	14,31	17,70	-	-
Zr^{4+}	-	14,58	29,38	43,72	57,58	4,23	
Ag^{+}	SCN^{-}	4,75	8,23	9,45	9,67	20,20	-
Fe^{3+}	–	3,03	4,33	4,63	4,53	16,10	3,23
Al^{3+}	F^{-}	7,10	11,98	15,83	18,53	-	20,67
Fe^{3+}	-	6,04	10,74	13,74	15,14	-	16,10
Th^{4+}	-	7,65	13,46	17,97	-	-	-
Zr^{4+}	-	9,80	17,37	23,45	-	-	-
Ag^{+}	CN^{-}	-	19,85	20,55	19,42	-	-
Cd^{2+}	-	5,18	9,60	13,92	17,11	-	-
Cu^{2+}	-	-	24,0	28,60	30,3	30,3	-
Ni^{2+}	-	-	-	22,2	31,0	-	-
Zn^{2+}	-	-	11,07	16,05	19,62	-	-
Pb^{2+}	CH_3COO	2,68	4,08	6,48	8,58	-	-
Pl^{3+}	$C_2O_4^{2-}$	7,3	13,0	16,30	-	-	-
Fe^{3+}	-	9,4	16,2	20,20	-	-	-
Mg^{2+}	-	2,55	4,38	-	-		-
Ca^{2+}					6,20		
Cu^{2+}	$C_4H_4O_6^{2-}$	2,98	910				
Zn^{2+}	-	3,0	5,11	5,76			
	-	3,31	516				

Ion trung tâm	**Phối tử**	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_{1,2}$	$\lg\beta_{1,3}$	$\lg\beta_{1,4}$	$\lg\beta_{1,5}$	$\lg\beta_{1,6}$
1	2	3	4	5	6	7	8
Al^{3+}	EDTA (y4-)	16,5					
Ca^{2+}	-	10,59					
Cd^{2+}	-	16,46					
CO^{2+}	-	16,31					
Cu^{2+}	-	18,80					
Fe^{3+}	-	24,23					
Mg^{2+}	-	9,12					
Ni^{2+}		18,62					
Pb^{2+}		18,04					
La^{3+}		15,50					
Th^{4+}		25,30					
Zn^{2+}		16,26					
Zr^{4+}		29,50					

Thế oxi hóa tiêu chuẩn (E^o) ở 25^oC của một số cặp oxi hóa liên hợp

Nửa phản ứng	E^o (V)
$Ag^{2+} + e = Ag^+$	+2,00
$Ag^+ + e = Ag\downarrow$	+0,7994
$HAsO_2 + 3H^+ + 3e = As\downarrow + 2H_2O$	+0,234
$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e = HAsO_2 + 2H_2O$	+0,56
$AsO_4^{3-} + 2H2O + 2e = AsO_2^- + 4OH^-$	-0,71
$NaBiO_3\downarrow + 4H^+ + 2e = BiO^+ + Na^+ + 2H_2O$	>+1,8
$Br_2 + 2e = 2Br^-$	+1,087
$BrO_3^- + 6H^+ + 6e = Br^- + 3H_2O$	+1,45
$BrO_3^- + 3H_2O + 6e = Br^- + 6OH^-$	+0,61
$Ce^{4+} + e = Ce^{3+}$	+1,74
$Cl_2 + 2e = 2Cl^-$	+1,359
$ClO^- + 2e + H_2O = Cl^- + 2OH-$	+0,88
$ClO_2^- + 4e + 2H_2O = Cl^- + 4OH^-$	+0,66
$ClO_3^- + 6e + 6H^+ = Cl^- + 3H_2O$	+1,45
$2ClO_4^- + 8H^+ + 18e = Cl^- + 4H_2O$	+1,38
$Co^{3+} + e = Co^{2+}$	+1,95
$Cr_2O_7^{2-} + 14^{H+} + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33
$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e = Cr(OH)_3\downarrow + 5OH^-$	+0,13
$Cu^{2+} + e = Cu^+$	+0,159
$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$	+0,771
$2H^+ + 2e = H_2\uparrow$	0,000

Nửa phản ứng	E^{o} (V)
$H_2O_2 + 2e + 2H^{+} = 2H_2O$	+1,77
$2Hg^{2+} + 2e = Hg_2^{2+}$	+0,907
$Hg^{2+} + 2e = Hg$	+0,85
$Hg_2^{2+} + 2e = 2Hg$	+792
$I_2\downarrow + 2e = 2I^{-}$	+0,536
$I_3^{-} + 2e = 3I^{-}$	+0,545
$IO^{-} + H_2O + 2e = I^{-} + 2OH^{-}$	+0,49
$IO_3^{-} + 6H^{+} + 6e = I^{-} + 3H_2O$	+1,00
$Mn^{3+} + e = Mn^{2+}$	
$MnO_2 + 8H^{+} + 2e = Mn^{2+} + H_2O$	+1,51
$MnO_4^{-} + 4H^{+} + 3e = MnO_2\downarrow + 2H_2O$	+1,75
$MnO_4^{-} + 4H^{+} + 3e = MnO_2\downarrow + 2H_2O$	+1,69
$MnO_4^{-} + 2H_2O + 3e = MnO_2\downarrow + 4OH^{-}$	+0,60
$MnO_4^{-} + 8H^{+} + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51
$O_2 + 4H^{+} + 4e = 2H_2O$	+1,229
$H_2O_2 + 2H^{+} + 2e = 2H_2O$	+1,77
$Pb^{4+} + 2e = Pb^{2+}$	+1,66
$PbO_2 + 4H^{+} + 2e = Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,455
$H_2SO_3 + 4H^{+} + 4e = S + 3H_2O$	+0,45
$Fe(CN)_6^{3-} + e = Fe(CN)_6^{4-}$	+0,36
$Sn^{4+} + 2e = Sn^{2+}$	+0,15
$NO_3^{-} + 3H^{+} + 2e = HNO_2 + H_2O$	+0,94
$Zn^{2+} + 2e = Zn\downarrow$	-0,764
$Zn(NH_3)_4^{2+} + 2e = Zn\downarrow + 4NH_3$	-1,04
$VO_2^{+} + 2H^{+} + e = VO^{2+} + H_2O$	1,000
$VO^{2+} + 2H^{+} + e = V^{3+} + H_2O$	0,361

Khối lượng nguyên tử (các nguyên tố được sắp xếp theo thứ tự trong bảng hệ thống tuần hoàn

Nguyên tố	Số thứ tự của nguyên tố	Ký hiệu	Khối lượng nguyên tử	Nguyên tố	Số thứ tự của nguyên tố	Ký hiệu	Khối lượng nguyên tố
1	2	3	4	1	2	3	4
Hidro	1	H	1,00797	Crom	24	Cr	51,996
Heli	2	He	4,0026	Mangan	25	Mn	54,9380
Liti	3	Li	6,939	Sắt	26	Fe	55,847
Beri	4	Be	9,0122	Coban	27	Co	58,9332
Bo	5	B	10,811	Niken	28	Ni	58,7
Cacbon	6	C	12,01115	Đồng	29	Cu	63,546
Nitơ	7	N	14,0067	Kẽm	30	Zn	65,37
Oxi	8	O	15,9994	Gali	31	Ga	69,72
Flo	9	F	18,9984	Gecmani	32	Ge	72,59
Neon	10	Ne	20,179	Asen	33	As	74,9216
Natri	11	Na	22,9898	Selen	34	Se	78,96
Magie	12	Mg	24,305	Brom	35	Br	79,904
Nhôm	13	Al	26,9815	Kripton	36	Kr	83,80
Silic	14	Si	28,086	Rubidi	37	Rb	85,47
Photpho	15	P	30,9738	Stronti	38	Sr	87,69
Lưu huỳnh	16	S	32,064	Ytri	39	Y	88,905
Clo	17	Cl	35,43	Ziriconi	40	Zn	91,22
Agon	18	Ar	39,948	Niobi	41	Nb	92,906
Kali	19	K	39,102	Molipden	42	Mo	95,94
Canxi	20	Ca	40,08	Tecnexi	43	Tc	99
Scandi	21	Sc	44,956	Ruteni	44	Ru	101,07
Titan	22	Ti	47,90	Rôdi	45	Rh	102,905
Vanadi	23	V	50,942	Paladi	46	Pd	106,4

1	2	3	4	1	2	3	4
Bạc	47	Ag	107,870	Platin	78	Pt	195,0
Cadimi	48	Cd	112,40	Vàng	79	Au	196,966
Indi	49	In	114,82	Thủy ngân	80	Hg	200,5
Thiếc	50	Sn	118,69	Tali	81	Tl	204,3
Stibi	51	Sb	121,75	Chì	82	Pb	207,2
Telu	52	Te	127,60	Bitmut	83	Bi	208,93
Iot	53	I	126,904	Poloni	84	Po	209
Xenon	54	Xe	131,30	Atatin	85	At	210
Xêzi	55	Cs	132,905	Radon	86	Rn	222
Bari	56	Ba	137,34	Franxi	87	Fr	223
Lantan	57	La	138,91	Radi	88	Ra	226,025
Xêri	58	Ce	140,12	Actini	89	Ac	227
Prazêodim	59	Pr	140,907	Thori	90	Th	232,04
Nêodim	60	Nd	144,24	Protacti	91	Pa	231,036
Prômêti	61	Pm	147	Uran	92	U	238,02
Samari	62	Sm	150,35	Neptuni	93	Np	237,05
Ơrôpi	63	Eu	151,96	Plutoni	94	Pu	224
Gadoni	64	Gd	157,25	Amerixi	95	Am	243
Tecbi	65	Tb	158,9254	Curi	96	Cm	247
Disprozi	66	Dy	162,5	Beckeli	97	Bk	247
Hônmi	67	Ho	164,930	Califoni	98	Cf	251
Ecbi	68	Er	167,2	Insteni	99	Es	254
Tuli	69	Tm	168,9243	Fecmi	100	Fm	257
Ytêcbi	70	Yb	173,0	Mendelevi	101	Md	258
Lutêxi	71	Lu	174,96	Nobeli	102	No	255
Hafni	72	Hf	178,40	Laurenxi	103	Lr	256
Tantan	73	Ta	180,947	Karsatôvi	104	Ku	261
Vonfram	74	W	183,8	Ninxbori	105	Ns	261
Reni	75	Re	186,207		106		263
Osmi	76	Os	190,2		107		261
Iridi	77	Ir	192,2		108		

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. AP. Kreskov, Cơ sở hóa học phân tích, T.I và II (Từ Vọng Nghi – Trần Tứ Hiếu dịch), NXB ĐHTHCN Hà Nội và Mir (Matxcơva), 1990
2. Nguyễn Thạch Cát – Từ Vọng Nghi – Đào Hữu Vinh, Cơ sở lý thuyết hóa học phân tích, NXB ĐHTHCN Hà Nội, 1980
3. Trần Tứ Hiếu, Hóa phân tích, Trường ĐHTH Hà Nội, 1992.
4. B.H. Alekceep, Phân tích định lượng, NXB KH và KT, Matxcơva, 1963.
5. H.A. Laitinen, Phân tích hóa học, T.I và II (Nguyễn Tinh Dung – Nguyễn Huyến dịch), NXB KH và KT Hà Nội, 1976
6. G. Saclô, Các phương pháp hóa phân tích, T.I và II (Đào Hữu Vinh – Từ Vọng Nghi dịch), NXB ĐHTHCN Hà Nội, 1976
7. T.M. Kolhoff and V.A. Stenger, Volumetric Analysis, T.II Interscience publisher Inc., New York, 1947.
8. D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, Analytical Chemistry An Introduction 6th Edition. Sauders College Publishing. New York 1994.
9. J. H Kennedy. Analytical Chemistry: Principles. 2nd Edition Sauder College Publishing. New York 1990.
10. Robert de Levie. Principles of Quantitative Chemical Analysis. The Mc Graw-Hill Companies, Inc. New York 1997.

MỤC LỤC

PHẦN THỨ HAI

MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP ĐỊNH LƯỢNG HOÁ HỌC

NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI

16 Hàng Chuối - Hai Bà Trưng - Hà Nội

Điện thoại: (04) 9715012; (04) 7685236. Fax: (04) 9714899

E-mail: nxb@hn.vnn.vn

★ ★ ★

Chịu trách nhiệm xuất bản:

Giám đốc: PHÙNG QUỐC BẢO

Tổng biên tập: PHẠM THÀNH HƯNG

Chịu trách nhiệm nội dung:

Hội đồng nghiệm thu giáo trình

Trường ĐHKHTN – Đại học Quốc gia Hà Nội

Người nhận xét: GS. TS. NGUYỄN TINH DUNG

GS. TS. HỒ VIẾT QUÝ

Biên tập: LÊ KIM LONG

Biên tập tái bản: QUỐC THẮNG

Trình bày bìa: NGỌC ANH

HÓA HỌC PHÂN TÍCH

Mã số: 1K-03036-03404

In 1000 cuốn, khổ 14,5 x 20,5 tại Công ty in Giao thông

Số xuất bản: 102/113/XB-QLXB, ngày 10/2/2004.

Số trích ngang: 280 KH/XB

In xong và nộp lưu chiểu quý IV năm 2004.